Série A, N° 4627
N° d'ordre : 5474

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Vincent CORSO
Ingénieur E. N. S. C. P.

1re THÈSE. — **« Contribution à l'étude des phénomènes d'adsorption par la spectrographie infrarouge. »**

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.
« Étude physique des ions radicaux en solution. »

Soutenues le 1er juillet 1965 devant la Commission d'examen

MM. H. NORMANT — *Président*
J. BENARD, P. BARCHEWITZ — *Examinateurs*

PARIS
JOUVE, ÉDITEURS
12, RUE DE TOURNON, 12

1966

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du Candidat : **CORSO**

Prénom : **Vincent**

Date de la soutenance : 1er juillet 1965

Numéro d'ordre : Série A, 4627, N° 5474

1

CORSO (Vincent). — Contribution à l'étude des phénomènes d'adsorption par la spectrographie infrarouge. — *Paris*, Jouve, édit., 1966, 76 pages.

Th. Sc. Phys. Paris, 1965, Série A, 4627, N° 5474

2

CORSO (Vincent). — Contribution à l'étude des phénomènes d'adsorption par la spectrographie infrarouge. — *Paris*, Jouve, édit., 1966, 76 pages.

Th. Sc. Phys. Paris, 1965, Série A, 4627, N° 5474.

3

CORSO (Vincent). — Contribution à l'étude des phénomènes d'adsorption par la spectrographie infrarouge. — *Paris*, Jouve, édit., 1966, 76 pages.

Th. Sc. Phys. Paris, 1965, Série A, 4627, N° 5474.

4

CORSO (Vincent). — Contribution à l'étude des phénomènes d'adsorption par la spectrographie infrarouge. — *Paris*, Jouve, édit., 1966, 76 pages.

Th. Sc. Phys. Paris, 1965, Série A, 4627, N° 5474.

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK
LEIDEN

Série A, N° 4627
N° d'ordre : 5474

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Vincent CORSO
Ingénieur E. N. S. C. P.

1re THÈSE. — **« Contribution à l'étude des phénomènes d'adsorption par la spectrographie infrarouge. »**

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

« Étude physique des ions radicaux en solution. »

Soutenues le 1er juillet 1965 devant la Commission d'examen

MM. H. NORMANT — *Président*
J. BENARD, P. BARCHEWITZ — *Examinateurs*

PARIS
JOUVE, ÉDITEURS
12, RUE DE TOURNON, 12

1966

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... M. ZAMANSKY.

BRELOT	T	Analyse supérieure
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
WYART	T	Minéralogie et Cristallogr.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie Vég. (Orsay).
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie Générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E. N. S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E. N. S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
N.....	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN	T	Biologie Anim. (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
BOCQUET	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E. N. S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et sédim. (Orsay).
GAUTHERET	T	Biologie Vég. (P. C. B.).
LUCAS R.	T	Recherches Physiques.
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P. C. B.).
FORTIER	T	Mécanique exp. des Fluides.
DRACH	T	Zoologie.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie Vég. (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie Générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique Générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et Théorie des Nombres.
QUELET	T	Chimie Organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Géologie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories Physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallogr.
J. P. MATHIEU	T	Physique Optique.
COUTEAUX	T	Cytologie.
MAY	T	Zoologie.
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.
FELDMANN	T	Biologie Végétale marine.
GUINIER	T	Physique des Solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des Probabilités et Phys. mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et Intégral.
CHOUARD	T	Physiologie Végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
NORMANT	T	Synthèse organique.
BÉNARD	T	Chimie Minérale.
BUVAT	T	Botanique (E. N. S.).
DUGUÉ	T	Statistiques Mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie Végétale appliquée.
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories Chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutrit.
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie Algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S. P. C. N.).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.G.P.).
PISOT	T	Tech. Mathém. de la Phys.
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMAN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Géologie générale.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M. G. P.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT	T	Physique Théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
M. LÉVY	T	Physique théorique des Hautes Energies (Orsay).
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY	T	Biologie Végétale (P.C.B.).
PANNETIER	T	Chimie générale.
BRUN	T	Mécanique des Fluides I.
LEDERER	T	Chimie biologique (Orsay).
Mme DUBREIL	T	Mathém. (Agrégation).
Mme LELONG	T	Mathém. II (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S. P. C. N.).
COTTE	T	Physique électricité.
DUBOIS J. E.	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E. N. S.).
MICHEL A.	T	Chimie Minérale (Orsay).
OLMER	T	Energétique générale.
ROUAULT	T	Electricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie Physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physiol. Vég.
CASTAING	T	Physique II Thermod. (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
Mme CHARNIAUX-COTTON	T	Evolution des Etres Org.
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie quantique.

Teillac	T	Physique Nucléaire et Radioactivité (Orsay).
Tonnelat	T	Biologie physico-chim. (Orsay).
Ville	T	Econométrie.
Willemart	T	Chimie (P. C. B.).
Dode	T	Chimie (Orsay).
Freymann	T	Recherches Physiques.
Guinochet	T	Biologie Vég. S.P.C.N. (Orsay).
Rollet	T	Chimie minérale.
Mlle Josien	T	Chimie (S.P.C.N.).
Chevalley	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
Arnoult	T	Electronique (Orsay).
Chapelle	T	Physique I. (Orsay).
Delange	T	Mathématiques I (Orsay).
Deny	T	Mathématiques Générales (Orsay).
Germain	T	Mécanique théorique des fluides.
Lucas	T	Géologie.
Allard	T	Chimie Physique.
Berthelot	T	Physique des particules fond. (Orsay).
Bricart	T	Météorologie et phys. de l'Atmosphère.
Mme Albe-Fessard	T	Psychophysiologie.
Friedel	T	Physique des Solides (Orsay).
M Julia	T	Etudes des Moléculaires complexes.
Lender	T	Biol. Animale S.P.C.N. (Orsay).
Magat	T	Physico-chimie des radio-éléments.
Mlle Quintin	T	Electrochimie.
Monod	T	Chimie du métabolisme.
Benoit	T	Physiol. Anim. (Orsay).
De Possel	T	Analyse numérique.
Charlot	T	Chimie analytique.
Lemée	T	Physiol. Vég. (Orsay).
Guérin	T	Chimie M. P. C. (Orsay).
Chatelet	T	Chimie (P. C. B.).
Jean	T	Phys. Nucléaire (Orsay).
Mattler	T	Physique S.P.C.N.
Bergerard	T	Zoologie (Orsay).
Bertein	T	Electronique (Orsay).
Bouissières	T	Radiochimie
Mme Couture	T	Thermodynamique et Mécanique Physique.
Ellenberger	T	Géologie des grandes régions du globe. (Orsay).
Franc	T	Biol. Animale (P. C. B.).
Schnell		Botanique tropicale.
Stolkowski	T	Physiologie végétale.
Acher	T	Chimie Biologique.
Baudoin	T	Biologie animale P.C.B.
Beaumont		Biol. animale. S.P.C.N.
Blamont		Géophysique Ionosphère.
Bourreau	T	Botanique.
Curie D.		Physique (M. G. P.).
Durand-Delga	T	Géologie.
Fréon	T	Chimie organique (Orsay).
Heller	T	Physiologie végétale.
Tortrat	T	Calcul des Probabilités.
Cailleux	T	Géologie (S. P. C. N.).
Magnan		Physique électricité.
Daudel	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la Chimie théorique et à la Physique nucléaire.
Mlle Fourcroy		Biol. Végétale (S.P.C.N.).
Mme Choquet-Bruhat		Mécanique analytique et Mécanique céleste.
Mlle Veil	T	Physiologie Générale.
Lwoff	T	Microbiologie.
Siestrunck	T	Mécanique physique et expérimentale.
Lacombe	T	Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay).
Brochard	T	Physique P.C.B. (Orsay).
Cabannes	T	Mécanique générale.
Lesieur	T	Math I (Orsay).
Mazet	T	Mécanique générale (Orsay).
Caire	T	Géographie physique et géologie dynamique.
Comolet		Mécanique des fluides.
Corabœuf	T	Physiologie animale (Orsay).
Delloue	T	Physique de l'exosphère.
Gorenflot		Botanique II (Orsay).
Houillon		Biologie animale P.C.B.
Jullien J.		Chimie S.P.C.N. (Orsay).
Malgrange	T	Technique mathématique de la physique (Orsay).
Olivier		Anthropologie.
Nozeran	T	Botanique II (Orsay).
Blanc-Lapierre	T	Physique E.N.S. (Orsay).
Chevaugeon	T	Botanique (Orsay).
Kahane	T	Mathématiques (Orsay)
Samuel	T	Mathématiques E.N.S. féminines.
Kourganoff	T	Astronomie (Orsay).
Thiry	T	Mécanique céleste.
Abeles		Physique S.P.C.N.
Amat	T	Physique P.C.B.
Auboin	T	Géologie.
Mme Benoit-Gueutal	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
Bougis		Biologie marine Villefranche/Mer.
Bruhat	T	Mathématiques M.P.C.
Brunn	T	Géologie historique (Orsay).
Chabbal	T	Physique M.G.P. (Orsay).
Deheuvels	T	Mathématiques propédeutiques
D'espagnat	T	Physique théorique (Orsay).
Furon	T	Géologie S.P.C.N.
Mme Gans	T	Génétique.
Geneves		Biologie végétale P.C.B.
Guilbert		Physique C.U.S. (Orléans).
Hupe	T	Pétrographie.
Hollande	T	Biologie générale.
Lions	T	Analyse numérique.
Maitte	T	Chimie P.C.B.
Meyer		Physique propédeutique.
Nicolas		Géologie appliquée
Panigel		Biologie générale.
Ravier		Pétrographie.
Roseau	T	Mécanique théorique des Fluides.
Roubine		Electronique.
Silber	T	Chimie P.C.B.
Uebersfeld	T	Electronique.
Yvon	T	Théories physiques.
Hervé	T	Mathématiques.
Neron	T	Mathématiques M.P.C. (Orsay).
Mme Pecker Wimel.	T	Astrophysique.
Balkansky		Physique M.P.C.
Le Corre	T	Electricité.
Delcroix	T	Physique théorique (Orsay).
Gourdin		Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Lehmann	T	Physique exp. des hautes énergies.
Nataf	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
Echalier		Biologie animale P.C.B.
Barraud		Physiologie cellulaire.
Lioret		Physiologie végétale (Orsay).
Dars		Géologie structurale et géologie appliquée.
Camefort	T	Botanique (agrégation).
Vichniewsky	T	Mécanique industrielle.
Blaquiere		Electronique (Orsay).
Arnous	T	Physique théorique.
Tatibouet		Chimie (C.S.U. Orléans).

Malliavin	T	Mathématique propédeutique (Orsay).
Gaudemar		Chimie propédeutique.
Perez y Jorba		Physique exp. des hautes énergies (Orsay).
David	T	Chimie (agrégation Orsay).
Brousse	T	Mécanique théorique.
Rosch	T	Astronomie.
Guy	T	Physique expérimentale.
Lazard		Mathématique M.P.C.
Morel Pierre		Physique M.P.C.
Arsac		Programmation.
Lefebvre		Chimie M.P.C.
Chapeville		Biochimie.
Benoit		Physique C.P.E.M.
Rio		Chimie C.P.E.M.
Jauzein		Géologie E.N.S.
Prevost Georges		B. V. C.P.E.M.
Favard P.		B. A. C.P.E.M.
Vilkas		Chimie C.P.E.M.
Mlle Ficini		Chimie C.P.E.M.
Lequeux		Astronomie.
Cohen Tannoudji		Physique M.P.C.
Tavernier		Physique C.P.E.M.
Mme Roizen		Physique C.P.E.M.
Durand M.		B. A. S.P.C.N.
Pascaud		Physiologie.
Mme Petit		B. A. C.P.E.M.
Brousse		Géologie (Orsay).
Cagniac		Physique (agrégation Orsay).
Leberre		Zoologie (Orsay).
Scheffer		Microbiologie (Orsay).
De Gennes		Physique des solides (Orsay).
Riou		Physique nucléaire exp. (Orsay).
Clauser		Chimie biologique (Orsay).
Chevalier		Physiologie animale (Orsay).
Jancovici		Physique atomique (Orsay).
Falk-Vairant		Physique nucléaire (Orsay).
Fetizon		Chimie propédeutique (Orsay).
Cerf		Mathématiques (Orsay).
Lurcat		Physique.
Rigaudy		Chimie S.P.C.N.
Sigwalt		Chimie S.P.C.N.
Fournet		Electricité générale.
Collongues		Chimie C.P.E.N.
Dubert		Biochimie.
Lavorel		Biologie physico-chimique.
Morel F.		Physiologie comparée.
Talbot		Génétique chimique.
Mme Nougarède		Botanique.
François		Zoologie.
Ivanoff		Océanographie physique.
Cadiot		Chimie organique.
Baruch		Physique propédeutique.
Nozières		Physique générale.
Bok		Physique propédeutique.
Slonimski		Génétique.

Le Secrétaire général.....R. Poullain.

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Infrarouge Chimie Physique de la Faculté des Sciences à Orsay, sous la direction de Monsieur le Professeur BARCHEWITZ auquel je tiens à exprimer toute ma reconnaissance pour les précieux conseils et les constants encouragements qu'il m'a prodigués au cours de mes recherches.

Monsieur le Professeur NORMANT m'a fait l'honneur de bien vouloir accepter de présider le jury de cette thèse. Qu'il soit assuré de ma respectueuse gratitude. Je voudrais également remercier Monsieur le Professeur BENARD, Directeur de l'E. N. S. C. P., pour avoir accepté de faire partie de mon jury, et pour la constante sollicitude qu'il m'a toujours témoignée.

Ce travail a pu être réalisé grâce à la collaboration technique et matérielle de la Compagnie Française de Raffinage. C'est un plaisir pour moi de remercier ici Monsieur LAURENT, Directeur des Recherches et Procédés, pour l'intérêt qu'il a bien voulu prendre à mes recherches, et Monsieur GISLON pour de fructueuses discussions sur les problèmes que j'ai rencontrés.

Que Monsieur le Professeur TRIDOT, qui a eu l'obligeance d'effectuer des études thermogravimétriques et des diagrammes de rayons X sur certains échantillons que j'ai utilisés, et Monsieur WEISANG, Chef de Service au Centre de Recherche de la C. F. R., qui a bien voulu se charger de la détermination des aires spécifiques des alumines étudiées, soient assurés de ma gratitude.

Je tiens également à remercier quelques camarades de l'E. N. S. C. P. dont l'aide m'a été précieuse au cours de ce travail : Monsieur POILBLANC, pour de nombreux échanges de vue sur la chimisorption de l'oxyde de carbone, Monsieur JACQUIN et Monsieur CASTRO qui ont eu l'amabilité de me faire profiter de leur compétence dans les domaines particuliers de leurs recherches.

Enfin, je remercie tous mes camarades du laboratoire, et en particulier Mademoiselle ROSSETTI et Monsieur HAEUSLER, pour les marques de sympathie qu'ils m'ont toujours témoignées et leur aide amicale. Mademoiselle HUET s'est chargée avec beaucoup de soin d'une grande partie de la réalisation matérielle du texte qui suit. Qu'elle en soit remerciée.

INTRODUCTION

Les phénomènes d'adsorption (*) occupent un domaine particulièrement intéressant dans l'étude de la catalyse, car on admet aujourd'hui que la première étape d'une réaction catalytique consiste en l'adsorption d'une ou même de deux des molécules réagissantes.

Si les techniques classiques d'étude de la catalyse et de l'adsorption donnent des résultats intéressants parce que facilement exploitables, il est également d'un grand intérêt de se pencher sur le problème à l'échelle microscopique : l'étude des espèces de surface doit permettre en effet de voir quelles liaisons intramoléculaires sont affaiblies, permettant d'augmenter la vitesse d'une réaction thermodynamiquement possible.

Il faut distinguer deux sortes d'adsorption, qui diffèrent par les chaleurs de réaction mises en jeu. D'abord l'adsorption physique où les molécules de l'adsorbat sont liées à l'adsorbant par des forces de VAN DER WAALS ; la chaleur de réaction est de ce fait faible, de l'ordre de quelques kilocalories par mole, et la structure des molécules physisorbées ne subit pas de modification notable par rapport à celle à l'état gazeux ou liquide.

L'adsorption chimique ou chimisorption, elle, met en jeu des chaleurs de réaction beaucoup plus importantes, qui peuvent atteindre plusieurs centaines de kilocalories par mole. Il y a formation d'une ou de plusieurs liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat et la structure de ce dernier est de ce fait fortement modifiée.

Pour l'étude de ces questions la spectrographie infrarouge occupe une place de choix, et ceci pour trois raisons. D'abord, parce que son domaine de fréquence correspond aux vibrations intramoléculaires et qu'elle permet de caractériser, dans une certaine mesure, les types de liaisons et même d'accéder aux constantes de force de ces liaisons. Toute modification des liaisons interatomiques même due à une légère perturbation des orbitales électroniques d'un des atomes de la molécule est donc susceptible d'être décelée.

(*) On peut définir l'adsorption comme l'existence d'un gradient de concentration à l'interface de deux phases. Dans ce qui suit, on se limitera au cas de l'adsorption d'un gaz par un solide, qui joue un rôle fondamental en catalyse hétérogène.

Ensuite, parce que les règles de sélection qui déterminent les transitions vibrationnelles observables en infrarouge dépendent de la symétrie de la molécule, et toute perturbation de cette symétrie conduira soit à rendre actives des vibrations normalement inactives, soit à diminuer l'intensité de vibrations normalement actives.

Enfin, parce que les mouvements de rotation des molécules se traduisent dans leurs spectres d'absorption infrarouge par l'apparition d'une structure fine, dont on observera soit les composantes en haute résolution, soit l'enveloppe en moyenne résolution, mais dont l'étude renseignera sur les possibilités de rotation de la molécule.

On voit alors l'intérêt essentiel de la spectrographie infrarouge dans l'étude de la physisorption et de la chimisorption. Dans le premier cas, la molécule étant liée à la surface par des forces de faible intensité, on pourra espérer mettre en évidence l'action de ces forces par leur influence sur la symétrie de la molécule et ses possibilités de rotation. Dans le second cas, la modification radicale de la structure de la molécule par suite de la création de nouvelles liaisons se traduira par l'apparition de nouvelles bandes d'absorption qui, dans la mesure où il sera possible de les attribuer avec certitude, permettront de déterminer la structure de l'espèce de surface formée.

Dans une première partie, nous examinerons de manière succincte et critique les travaux effectués jusqu'à ce jour, et développerons quelques considérations théoriques sur les conditions très particulières du point de vue expérimental de l'observation des spectres infrarouges de molécules adsorbées. Ceci nous conduira à envisager l'utilisation d'un spectrographe résolutif et lumineux afin de se placer dans les meilleures conditions.

Dans une seconde partie, après avoir étudié la transformation d'un spectrographe à prisme en spectrographe à réseau, nous décrirons l'appareillage mis au point, et utilisé dans notre travail. Nous insisterons sur les solutions adoptées dans la réalisation de cuves particulièrement adaptées à ce genre de travail.

Dans une troisième et dernière partie, nous examinerons les résultats obtenus dans l'étude des couples adsorbant-adsorbat suivants : butane et cyclohexane sur oxyde de chrome sur alumine, n-propanol, n-butanol et n-pentanol sur alumine gamma et enfin oxyde de carbone sur cuivre et or.

Enfin, nous tirerons des conclusions des résultats obtenus et essaierons de justifier par là-même l'intérêt que peut présenter l'étude des phénomènes d'adsorption par la spectrographie infrarouge.

PREMIÈRE PARTIE

RÉSUMÉ DES TRAVAUX ANTÉRIEURS

Les premières études des phénomènes d'adsorption par la spectrographie infrarouge remontent à 1949 quand Yaroslavski et Terenin (1), Kursatov et Neuimin (2) obtinrent les premiers spectres de molécules adsorbées sur verre microporeux. Depuis, le grand nombre de travaux effectués sur ce sujet a nécessité un certain nombre de mises au point (3) à (10).

Nous n'avons pas l'intention d'étudier en détail tous les travaux faits à ce jour, mais d'en faire une bibliographie succincte, plus critique qu'exhaustive. Pour suivre un ordre logique dans cet exposé, nous nous conformerons à la classification des catalyseurs de Rojinskii (11) (*), et le scinderons en deux parties, l'une consacrée aux solides non conducteurs particulièrement bien représentés par les gels de silice et d'alumine, l'autre aux solides conducteurs, métaux et semi-conducteurs.

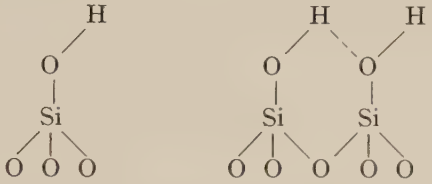
1. — SOLIDES NON CONDUCTEURS

Les propriétés catalytiques des gels de silice amenèrent les premières études de leurs propriétés de surface par la spectrographie infrarouge. C'est ainsi que de nombreux travaux (voir (10)) ont permis de mettre en évidence des bandes d'absorption caractéristiques du groupement hydroxyle vers 7 350 cm^{-1} et entre 3 850 et 3 500 cm^{-1}. Ces bandes subsistent même après les traitements thermiques les plus poussés, ce qui révèle la stabilité remarquable de ces groupements hydroxyles vis-à-vis de la température. Cette stabilité donne à penser que tous les

(*) Les catalyseurs non conducteurs sont les corps ioniques cristallisés ou amorphes (gels) sans charges mobiles dans la masse aux températures courantes de la catalyse. On a tout lieu de croire que les perturbations électroniques superficielles restent localisées et que la chimisorption a pour siège certains accidents structuraux. Dans les catalyseurs conducteurs au contraire, l'ensemble des électrons du solide participe à l'adsorption, car une perturbation superficielle locale peut se transmettre à toute la masse.

hydroxyles ne se trouvent pas en surface, mais qu'il en existe à l'intérieur même du gel.

L'étude plus détaillée de ces bandes a montré qu'il y avait deux types d'hydroxyles : des groupements OH libres, c'est-à-dire liés uniquement aux atomes de silice des « molécules » SiO_2, et des hydroxyles associés, liés en sus par des ponts hydrogène entre eux. Ces différents types de groupements hydroxyles sont représentés ci-dessous :



La bande d'absorption infrarouge caractéristique des OH associés disparaissant à température élevée, on peut admettre que ces formes disparaissent également, libérant de l'eau et formant des ponts oxygène (26).

L'existence de ces groupements hydroxyles a été corroborée par l'étude de l'adsorption de l'eau (12) à (16), de l'ammoniac (17) (18) et des hydrocarbures benzéniques (19) où le seul mécanisme possible semble être la création de ponts hydrogène entre les atomes de l'adsorbat possédant des doublets électroniques libres — cas de l'eau et de l'ammoniac — ou des électrons π de liaisons non saturées, et le proton de l'hydroxyle. Le mécanisme inverse, qui a été proposé dans le cas de l'ammoniac (18), mettant en jeu une liaison hydrogène entre un proton de l'adsorbat et l'oxygène de l'hydroxyle est moins probable.

Ce transfert de charges doit également s'accompagner d'une variation de la fréquence de vibration des hydroxyles ; c'est ce que certains auteurs ont observé (20) et on peut relier cette variation de fréquence à des propriétés thermodynamiques de la réaction.

A côté de ces preuves par l'étude de l'adsorption physique, la variation de l'intensité de la bande caractéristique des OH libres à 3 650 cm^{-1} lors de certaines réactions de surface telles que l'action de l'eau lourde (21), du méthanol (22) à (24), du diborane (25) et de l'acide chlorhydrique (26) sur le gel de silice montre que ces hydroxyles réagissent comme les groupes hydroxyles d'alcools ou d'acides faibles ; ceci a conduit certains auteurs à parler de silanols de surface.

Ce caractère légèrement acide de ces hydroxyles est confirmé par une étude récente de l'adsorption de l'acide cyanhydrique sur un verre microporeux (27) : on observe une polymérisation dont le taux augmente lorsque la concentration en hydroxyles libres de la surface diminue.

Si les sites actifs de la silice semblent ainsi parfaitement bien définis, il n'en est pas de même pour ceux des catalyseurs de cracking qui sont

généralement des gels de silice-alumine, et des catalyseurs de polymérisation tels que les gels d'alumine.

La première tentative en vue de caractériser le type acide des sites actifs par la spectrographie infrarouge a été faite sur un gel de silice-alumine (28) en étudiant l'adsorption de l'ammoniac. La présence de bandes d'absorption attribuables aux groupements NH_3 et NH_4^+ permet d'affirmer que l'acidité du catalyseur est due aussi bien à des sites acides de Bronsted qu'à des sites acides de Lewis. Le point important mis en évidence par ce travail est que la proportion relative des deux types de sites, que l'on peut estimer d'après l'intensité des bandes relatives à chaque type, dépend presqu'exclusivement des conditions thermiques de traitement du gel. En ce qui concerne les gels d'alumine, l'étude de l'adsorption de l'acétylène (29), du butène (30), de l'éthanol et de l'isopropanol (31) (32) a montré l'existence de sites acides du type de Lewis. Un travail récent de Basila (33) confirme ces conclusions pour les deux types de gel par l'étude de la chimisorption de la pyridine et de la triméthylamine.

La plupart des travaux précédemment étudiés, sauf les derniers, s'intéressaient plus aux modifications subies par l'adsorbant lors d'une réaction de surface ou d'une adsorption physique qu'à celles subies par l'adsorbat. Ce dernier point est pourtant particulièrement intéressant, car on peut espérer déduire des modifications du spectre de la molécule adsorbée par rapport à celui de l'état gazeux ou liquide, des renseignements importants sur la nature de l'interaction adsorbant-adsorbat.

La comparaison du spectre d'une molécule adsorbée physiquement avec son spectre à l'état liquide montre une grande ressemblance (8) (34), avec une très légère variation de fréquence des bandes, ce qui implique peu de modification dans la structure. L'intensité des bandes varie avec le taux de recouvrement, comme on pouvait s'y attendre, mais pas leur fréquence, ce qui semble prouver que les interactions intermoléculaires à la surface d'un adsorbant sont négligeables vis-à-vis de l'interaction adsorbant-adsorbat.

Les forces de surface ont pour effet de créer une direction privilégiée et détruisent ainsi la symétrie de la molécule. Ceci a pour effet de rendre caduques les règles de sélection des transitions vibrationnelles, et on doit voir apparaître de nouvelles bandes normalement interdites en infrarouge. Ce phénomène a été observé dans le cas du méthane (35), de l'éthylène (36) et de l'hydrogène (37) adsorbés physiquement. Ces bandes induites, à la différence de celles obtenues par compression et qui dépendent de la pression de gaz étranger, ne varient pas avec le taux de recouvrement. Elles correspondent d'autre part à des transitions normalement observables en Raman et Condon (38) ayant fait remarquer que les règles de sélection pour un spectre infrarouge induit

par un champ électrique sont les mêmes que pour un spectre RAMAN, YATES (37) a utilisé la mesure de l'intensité de la bande induite dans le cas de l'hydrogène pour calculer un ordre de grandeur de la valeur du champ électrique à la surface du verre microporeux utilisé comme adsorbant.

SHEPPARD (8) s'est intéressé aux possibilités de rotation des molécules retenues à la surface de la silice et nous développerons son travail qui illustre parfaitement le genre de renseignements que peut fournir la spectrographie infrarouge dans ce domaine.

A l'état gazeux, le méthane possède dans la région de 3 000 cm^{-1} une seule vibration active en infrarouge ν_3 de type F_2 qui est triplement dégénérée. La vibration ν_1 totalement symétrique est interdite et observable seulement en RAMAN. Les fréquences de ces deux vibrations sont respectivement 3 018 et 2 914 cm^{-1}. On a déjà signalé que les forces de surface rendent ν_1 active et on observe une bande à 2 899 cm^{-1}. La bande ν_3 est observée à 3 006 cm^{-1} et les faibles écarts entre les fréquences à l'état gazeux et à l'état adsorbé traduisent une faible interaction adsorbant-adsorbat.

Le fait remarquable est que les largeurs à mi-hauteur de ces deux bandes sont très différentes, respectivement 28 cm^{-1} pour ν_3 et 10 cm^{-1} pour ν_1. Le méthane à l'état gazeux possède trois degrés de liberté de rotation, et la bande ν_3 a un profil de bande perpendiculaire de toupie sphérique, c'est-à-dire trois branches P, Q et R nettement séparées. En effet, l'énergie de la molécule est donnée à l'approximation d'ordre 0 — bien suffisante pour une discussion qualitative — par (39) :

$$E_{rot}(J) = J(J + 1)\, h^2/8\,\pi^2 I$$

où J est le nombre quantique de rotation, h la constante de Planck et I le moment d'inertie de la molécule. La distribution des molécules dans les différents niveaux d'énergie de rotation dépendra du facteur de Bolztman $\exp(-E_{rot}(J)/kT)$ si l'on suppose les molécules en équilibre thermique, et du degré de dégénérescence du niveau J, soit $(2J + 1)^2$.

$$N_J \propto (2J + 1)^2 \exp(-E_{rot}(J)/kT)\,.$$

Le degré de dégénérescence augmentant avec J tandis que le facteur de Boltzman diminue, il existera un niveau J tel que N_J sera maximum et qui est donné par :

$$\left(J_{max} + \frac{1}{2}\right) = \frac{2\pi}{h}(2\,kTI)^{1/2}\,.$$

Si l'on observe seulement l'enveloppe de la structure fine de vibration-rotation, le maximum de la branche P sera séparé du maximum de la branche R de :

$$\Delta\nu = \frac{1}{\pi c}\left(\frac{2\,kT}{I}\right)^{1/2}.$$

On voit que cette séparation des branches P et R de la branche Q centrale est due à l'existence d'une dégénérescence du niveau J.

La bande ν_1 qui est une bande parallèle possède une branche Q prédominante.

Si nous supposons maintenant que la molécule de méthane adsorbée possède un seul degré de liberté de rotation autour d'un axe que la logique nous pousse à prendre perpendiculaire à la surface, son énergie de rotation deviendra, toujours à l'approximation d'ordre 0 (40) :

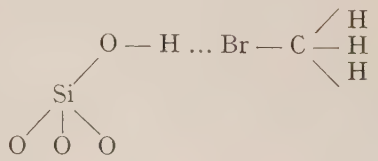
$$E_{rot}(K) = K^2\,h^2/8\,\pi^2\,I_c$$

où K est le nombre quantique de rotation, h la constante de Planck et I_c représente le moment d'inertie de la molécule par rapport à l'axe de rotation. Le peuplement des niveaux de rotation sera conditionné uniquement par le facteur de Boltzman $\exp(-E_{rot}(K)/kT)$, le degré de dégénérescence du niveau K étant 1 si $K = 0$ et 2 si $K \neq 0$ (correspondant aux deux sens possibles de rotation). Les branches P et R seront alors très atténuées, et le profil de bande que l'on obtient en les combinant à la branche Q due à un moment de transition parallèle à la surface est très voisin du profil observé expérimentalement.

Cette hypothèse est également compatible avec le profil de ν_1 qui est due uniquement à un moment de transition induit perpendiculairement à la surface et possède seulement une branche Q.

Mais ce raisonnement n'exclut pas, pour la vibration ν_3 de type F_2, la possibilité d'une levée de dégénérescence qui, même dans le cas d'une vibration pure, conduirait à une largeur à mi-hauteur non-négligeable. Le seul moyen de s'en convaincre est d'étudier la variation de la largeur à mi-hauteur de ν_3 avec la température. En effet, un abaissement de la température devrait conduire dans le cas d'une levée de dégénérescence à un élargissement de l'enveloppe de ν_3, tandis que dans l'hypothèse d'une rotation restreinte à un axe, cette enveloppe doit s'affiner par suite de l'influence du facteur de Boltzman.

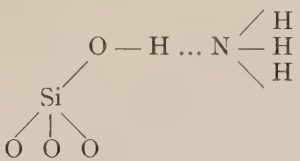
Le méthane étant écarté pour des raisons expérimentales, Mathieu Yates et Sheppard (41) ont utilisé le bromure de méthyle qui possède une bande ν_4 semblable à ν_3 du méthane adsorbé en ce sens qu'elle correspond également à une variation du moment dipolaire perpendiculaire à un axe C_3. Comme on peut penser que le bromure de méthyle est lié à la surface du verre, suivant le schéma suivant (41) :



on prendra l'axe C–Br comme axe de rotation possible. L'expérience a pleinement confirmé cette hypothèse, l'abaissement de température conduisant à un affinement de ν_4 très proche de celui calculé dans le cas d'une rotation limitée à un degré de liberté.

Néanmoins, le tracé théorique des profils de la bande ν_3 du méthane fait par SHEPPARD *et alt.* (37) dans le cas d'une rotation autour d'un seul axe, montre une grande ressemblance avec celui obtenu pour une vibration pure. Seule l'observation d'une structure fine de rotation, que les progrès de l'instrumentation infrarouge rendent tout à fait possible aujourd'hui, permettrait de conclure de manière définitive.

Pour terminer cette revue, il nous faut citer l'étude récente que CANT et LITTLE (42) ont consacrée à l'adsorption de l'ammoniac. Le renseignement le plus intéressant concernant cette molécule dans l'état adsorbé a pourtant été fourni par la spectroscopie en micro-ondes (43) et se rapporte à la possibilité d'une inversion par rapport au plan des hydrogènes ; cette inversion n'a pas été observée, ce qui confirme la structure proposée plus haut pour l'espèce de surface :



Les zéolithes ont également suscité quelques travaux (44) (45) et la spectrographie infrarouge a été utilisée plus pour étudier la variation de la quantité de produits adsorbée avec le diamètre des pores que pour préciser la nature de l'interaction adsorbant-adsorbat.

Il nous faut ranger dans la rubrique composés non-conducteurs les quelques études consacrées aux cristaux ioniques. La variation de la fréquence de vibration O–H de l'eau adsorbée sur les cristaux d'halogénures alcalins (46) montre le rôle prépondérant de l'électronégativité du cation dans une même série, chlorure par exemple : ceci permet de penser que l'adsorption est due à un transfert de charges. Les halogénures d'alcalins ont également servis de support pour l'étude de l'adsorption du paradinitrobenzène et d'autres dérivés benzéniques (47). L'intensité des bandes dépend de l'orientation des modes de vibration par rapport au réseau cristallin, et cette interaction va même jusqu'à rendre actives certaines vibrations normalement inactives. Le même phénomène a été observé dans le cas de l'acide cyanhydrique et du gaz carbonique sur les mêmes adsorbants (48).

II. — SOLIDES CONDUCTEURS

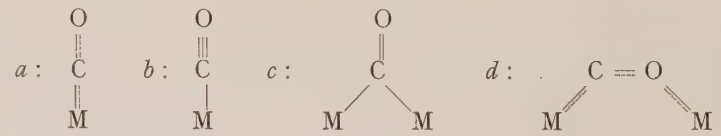
A. — Métaux

La seule classification possible semble être celle des adsorbats. C'est celle que nous suivrons et nous considérerons successivement les études faites sur l'oxyde de carbone, sur lesquelles nous nous arrêterons longuement, puis celles sur les hydrocarbures et leurs dérivés.

— Oxyde de carbone.

Pliskin et Eischens (49) furent les premiers à observer le spectre infrarouge d'une molécule chimisorbée dans le cas du CO sur le platine, le nickel et d'autres métaux supportés sur silice. Afin d'éviter la description fastidieuse des travaux effectués sur ce sujet, on les résumera dans un tableau, nous réservant ainsi plus de place pour une discussion critique.

L'analyse vibrationnelle des résultats obtenus dans le cas du fer a conduit Blyholder (51) à éliminer des différentes formes possibles d'espèces de surface représentées ci-dessous, la forme *d* (*).



L'oxyde de carbone serait donc chimisorbé suivant les modèles *a* ou *b*, ou *c* auxquels correspondent les fréquences de vibration carbone-oxygène suivantes :

a, *b* autour de 2 100 cm^{-1}
c autour de 1 850 cm^{-1}

L'existence de différents types d'espèces de surface met en évidence l'hétérogénéité de la surface, chaque type de site correspondant devant être relié à un type de défaut ou à une face cristalline donnée du métal qui se trouve dans ces expériences sous forme polycristalline.

L'étude de la chimisorption du CO par la diffraction d'électrons de basse énergie (56) (57) a permis de mettre en évidence les propriétés particulières de chaque face cristalline dans le cas de quelques métaux, ce qui confirme cette hypothèse. En outre, la fréquence des bandes observées dépend fortement de la préparation des échantillons (58) et même de la nature du support (59).

(*) Voir cependant (77).

TABLEAU I

Fréquences de vibration de l'oxyde de carbone adsorbé

Métal	Support	Fréquences (en cm^{-1})			Références
Cu	Silice	2 127	1 820		(49)
	sans (film)	2 120			(50)
Fe	Silice	2 127	1 820		(49)
	sans (film)	1 960		580	(51)
Ni	Silice	2 085	1 965		(52)
	sans (film)	2 058			(53)
Pd	Silice	2 030	1 910	1 820	(49)
Pt	Silice	2 070	1 820		(49)
	Silice	2 063			(54)
Ir	Silice	2 074			(55)
	Alumine	2 070			(55)
Ru	Silice	2 151	2 083		(55)
	Alumine	2 125	2 060		(55)
Rh	sans (miroir)	2 060			(53)

BLYHOLDER (51) semble être le seul à observer une bande dans la région de 600 cm^{-1} qu'il attribue à une vibration M–C. POILBLANC (60) pense que ce raisonnement peut être mis en défaut si l'on remarque que cette fréquence n'est pas tellement différente de celle de la déformation M-C-O. Il faudrait également tenir compte, ce que Blyholder néglige, des vibrations du réseau cristallin dont la fréquence est de l'ordre de 300 cm^{-1}, donc susceptible de jouer un rôle dans la fréquence de vibration M–C.

Citons que dans le cas du fer, l'oxyde de carbone adsorbé physiquement présente un spectre qui comporte une branche *P* et une branche *R*, ce qui ne peut s'expliquer à première vue que dans l'hypothèse d'une libre rotation. De l'espacement entre les maxima de la branche *P* et de la branche *R*, on peut déduire une valeur du moment d'inertie de la molécule que l'on trouve différente de la valeur à l'état gazeux (61).

L'adsorption de l'oxyde de carbone par les métaux de transition peut s'expliquer par la formation d'une pseudo-liaison de coordinence entre le carbone et le métal : en effet, ce dernier possède des orbitales électroniques vides tandis que l'oxyde de carbone, comme l'ont montré les travaux de MOFFITT (62), a une densité électronique importante localisée sur l'atome de carbone. Lors de l'adsorption, il y a une modification très sensible de la répartition électronique dans la molécule de CO, d'où une variation de la constante de force de cette liaison qui diminue, les fréquences de vibration du CO chimisorbé étant inférieures à celle du CO gazeux.

La variation de fréquence est donc un moyen d'évaluer la grandeur du transfert de charge entre l'oxyde de carbone et le métal. Cette variation dépend évidemment du métal envisagé. GARDNER (54) (63) (64)

a tenté de relier la fréquence de vibration du CO chimisorbé à une grandeur qui serait caractéristique de l'importance du transfert de charge. La relation à laquelle il aboutit empiriquement est la suivante :

$$(2\,269{,}96 - \nu_{CO})\,(12{,}118\,2 - E_{CO}) = 268{,}309\ \text{cm}^{-1}$$

où ν_{CO} représente la fréquence de vibration de l'oxyde de carbone et E_{CO} son nombre d'électrons de valence. Il est évident que pour du CO libre — gazeux — on doit retrouver la fréquence normale ν_0 à 2 143,27 cm^{-1} qui correspond à 10 électrons de valence.

Si l'on porte maintenant dans cette formule la ou les fréquences observées pour un métal donné, le nombre d'électrons E_{CO} n'est plus entier, et, dans le cas de deux fréquences de vibrations, possède la même partie fractionnaire. Gardner a proposé de nommer les espèces de surface qui donnent lieu à ce phénomène « intermédions » et le nombre fractionnaire caractéristique du métal « fraction de polarisation ». La fraction de polarisation est donc une mesure de l'importance du transfert de charges, et a trouvé sa justification quand l'auteur a réussi à la relier à une grandeur caractéristique du métal, le niveau d'énergie d'un de ses ions possibles (65).

Ce travail a été étendu à d'autres adsorbats que l'oxyde de carbone et semble particulièrement prometteur.

— Hydrocarbures.

Dans ce domaine, il faut citer les importants travaux de Pliskin et Eischens sur l'éthylène (66), l'acétylène et l'éthane (67) chimisorbés par le nickel sur silice. Les spectres infrarouges obtenus dans la région de vibration de valence CH mettent en évidence l'importance des conditions expérimentales, conduisant à admettre pour l'éthylène une chimisorption associative ou dissociative (c'est-à-dire avec ou sans ouverture de la double liaison) suivant que le nickel est recouvert ou non d'une couche d'hydrogène préadsorbée.

L'éthane serait chimisorbé de manière dissociative avec formation d'une liaison métal-carbone et le spectre de l'acétylène adsorbé suggère une autohydrogénation. L'hydrogénation des espèces de surface précédentes conduit à des radicaux éthyles.

Dans le cas d'oléfines à plus longue chaîne, comme le butène, le pentène et l'hexène (68), la spectrographie infrarouge ne permet pas de distinguer entre les différents isomères possibles dans le cas d'une chimisorption associative, les espèces de surface présentant un spectre identique quel que soit l'isomère de départ. Les auteurs en ont conclu à une isomérisation de la double liaison, avec de fortes présomptions pour qu'elle se trouve en bout de chaîne, l'hydrogénation de ces espèces de surface conduisant à des radicaux n-alcoyles.

Little, Sheppard et Yates se sont intéressés à l'éthylène adsorbé

sur palladium, et à l'acétylène sur cuivre et sur palladium (69). Les spectres des espèces de surface sont de type oléfinique. L'hydrogénation conduit à des radicaux n-alcoyles de type $M-(CH_2)_r - CH_3$, avec $r = 3$ pour l'éthylène et 5 pour l'acétylène. Ces résultats mettent en évidence une polymérisation des espèces de surface lors de l'hydrogénation. Un travail récent de Lucchesi (70) précise le comportement de l'éthylène sur le platine.

Il faut rapprocher de ces travaux ceux de Blyholder et Bowens sur des composés soufrés, tels que thiols ou thioéthers, adsorbés par le nickel (71). Il semble qu'une liaison métal-soufre soit à rejeter, et les auteurs admettent de préférence la formation d'une liaison carbone-métal.

B. — Semi-conducteurs

La totalité des études porte sur des surfaces d'oxydes sauf les travaux de Becker et Gobeli (72) et de Harrick (73) qui se rapportent à l'adsorption de l'hydrogène et de l'oxygène par le silicium. La méthode expérimentale employée par ces auteurs est une technique particulièrement originale de réflexions multiples sur deux faces parallèles d'un monocristal du semi-conducteur.

Eischens (74) a suivi l'oxydation de l'oxyde de carbone sur un oxyde de nickel dont la surface est mal définie, et l'observation d'une bande d'adsorption à 2 193 cm^{-1} est attribuée à un complexe de surface qui aurait la structure suivante :

$$Ni - - - O - C - O ,$$

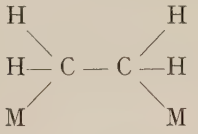
Par contre Yates et alt. (75) admettent l'existence de groupements CO_3^{2-} ou CO_2^- suivant le support de l'oxyde de nickel. Cette question a été reprise récemment par Courtois et Teichner (52).

Le sesquioxyde de chrome a également suscité quelques études soit sous forme de gel (54), soit sur silice (54) (76). L'oxyde de carbone adsorbé possède deux bandes d'absorption dans le premier cas à 2 203 et 2 184 cm^{-1}, et une seule bande à 2 134 cm^{-1} dans le second cas. Ce résultat montre l'importance de la texture de l'échantillon.

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

L'étude qui précède montre la diversité des travaux que la spectrographie infrarouge a permis d'effectuer mais permet aussi de mettre en évidence certaines lacunes. Prenons un exemple : Eischens (66) a étudié la chimisorption de l'éthylène par le nickel sur silice unique-

ment dans le domaine spectral des vibrations de valence CH. Or, dans l'hypothèse d'une chimisorption associative admise par cet auteur, qui conduirait à la formation d'une liaison carbone-métal suivant le schème :



pourquoi ne pas tenter de mettre cette liaison en évidence spectroscopiquement ? Ou, l'ouverture de la double liaison C = C conduisant à une liaison C – C qui n'a pas un caractère essentiellement paraffinique, pourquoi alors ne pas étudier la bande d'absorption infrarouge correspondante ? Autant de questions qui trouvent leur réponse dans l'étude détaillée des conditions expérimentales très particulières de ce genre de travail.

L'observation d'une bande d'absorption infrarouge nécessite, dans le cas d'un liquide pur, que le rayonnement incident traverse une certaine épaisseur de ce liquide que l'on peut estimer à 5 μ. Si nous considérons maintenant une couche monomoléculaire adsorbée sur une surface idéale et dont l'épaisseur serait 5 Å, on voit qu'il faudrait 10^4 passages au travers de cette couche pour se ramener au cas précédent. Or ceci est impossible à réaliser expérimentalement.

La technique des réflexions multiples a quand même permis à Pickering et Eckstrom (53) d'observer le spectre de l'oxyde de carbone chimisorbé par le nickel, le métal recouvrant les miroirs de la cuve à réflexions multiples de White dont ils se servaient. Mais la variation de la transmission après 35 passages n'est que de 1 %, d'où l'utilisation d'une technique très particulière de dépouillement des résultats, destinée à éliminer le bruit de fond, facteur dont on verra l'importance ci-après.

La solution semble être alors l'utilisation d'un solide pulvérulent (poudre de silice ou d'alumine, noir de métal) ou microporeux (verre Vycor) qui possède une grande surface spécifique et que l'on utilisera tel quel, ou après avoir déposé chimiquement le métal que l'on veut étudier s'il ne sert que de support. Cette manière d'opérer permet d'obtenir le métal sous forme de particules de très petites dimensions (50 Å environ). Un tel échantillon possède en sus l'avantage de ne diffuser que peu de rayonnement, d'autant moins que la dimension de ses grains est faible, pour une aire spécifique élevée.

Considérons un tel adsorbant qui sera caractérisé par sa surface spécifique A, et dont la masse M sera répartie sur une surface S avec une épaisseur L. Soit également d sa densité.

L'adsorbat aura un volume moléculaire V_M et, on appellera S_M la surface qu'une de ses molécules a en commun avec l'adsorbant (surface de contact).

Nous nous limiterons au cas de l'adsorption physique avec formation d'une couche monomoléculaire dont l'extension sur la surface de l'adsorbant sera mesurée par le taux de recouvrement θ (*). Le nombre de molécules adsorbées est alors :

$$N = \frac{\theta A M}{S_M}.$$

Remarquons que dans le cas de la chimisorption, on pourrait déterminer N, à condition de connaître le nombre de sites actifs par unité de masse, grandeur qu'il est difficile de déterminer.

L'épaisseur d'une couche liquide fictive équivalente sera :

$$l = \frac{\theta A M V_M}{S_M S}.$$

On peut également considérer l'adsorbant comme un solvant fictif pour l'adsorbat, et on aura :

$$c = \frac{\theta A M}{S_M S L} \qquad \text{et} \qquad cL = \frac{\theta A M}{S_M S}.$$

Posons :

$$A' = \theta A \qquad P = \frac{M}{S}$$

P densité de surface
A' aire spécifique effective.

Les valeurs de l et de cL deviennent alors :

$$l = A' P \frac{V_M}{S_M} \qquad cL = \frac{A' P}{S_M}.$$

Dans ce qui suit, nous considérerons la couche monomoléculaire adsorbée comme formant une couche liquide fictive d'épaisseur équivalente l. Nous admettrons qu'une bande d'absorption infrarouge en phase liquide possède une forme de Lorentz (**), c'est-à-dire que le coefficient d'absorption $K(\sigma)$ est donné par :

$$K(\sigma) = \frac{K_0}{\left(\frac{\sigma - \sigma_0}{B/2}\right)^2 + 1}$$

(*) Cette définition du taux de recouvrement est un peu simpliste, mais possède l'avantage d'être explicite. Voir (77).

(**) On ne considère que le cas d'une transition vibrationnelle pure donnant lieu à une bande fondamentale et on ne tient compte, pour déterminer cette forme, que des collisions intermoléculaires au sein du liquide (78) (79).

où σ_0 représente le nombre d'ondes correspondant au maximum d'absorption et B la largeur à mi-hauteur de la bande.

Le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente est donné par la loi de Lambert :

$$I_t(\sigma) = I_0(\sigma)\, e^{-K(\sigma)l}.$$

On introduira également :

$$E(\sigma) = \frac{E_0}{\left(\frac{\sigma - \sigma_0}{B/2}\right)^2 + 1}$$

où E_0, que l'on peut définir également par :

$$E_0 = \frac{1}{l} \log (I_0/I_t)_{\max}$$

représente le coefficient d'extinction moléculaire. $E(\sigma)$ et $K(\sigma)$ sont reliés par :

$$E(\sigma) = K(\sigma) \log e$$

Il reste à définir deux grandeurs qui nous servirons par la suite, la transmittance vraie :

$$T(\sigma) = I_t(\sigma)/I_0(\sigma)$$

et l'absorbance vraie :

$$A(\sigma) = \frac{I_0(\sigma) - I_t(\sigma)}{I_0(\sigma)} = 1 - T(\sigma).$$

Un spectre d'absorption infrarouge s'obtient à l'aide d'un monochromateur qui est loin d'être idéal, et les grandeurs observées sont différentes de celles que l'on a envisagé ci-dessus. La fonction d'appareil du monochromateur sera définie par :

$$I^a(\sigma) = \int_0^\infty \rho(\sigma, \sigma')\, I(\sigma')\, d\sigma'$$

où I représente l'intensité vraie et I^a l'intensité apparente. La fonction $\rho(\sigma, \sigma')$ rend compte du fait que les fentes du spectrographe ne sont pas infiniment fines, que les phénomènes de diffraction ne sont pas négligeables et que le système optique n'est pas parfait (aberrations). Un monochromateur idéal aurait pour fonction d'appareil la fonction de Dirac $\delta(\sigma - \sigma')$ car :

$$\int_0^\infty f(\sigma')\, \delta(\sigma - \sigma')\, d\sigma' = f(\sigma).$$

On aura donc :

$$I_0^a(\sigma) = \int_0^\infty \rho(\sigma, \sigma')\, I_0(\sigma')\, d\sigma'$$

et

$$I_t^a(\sigma) = \int_0^\infty \rho(\sigma, \sigma')\, I_t(\sigma')\, d\sigma' .$$

D'où :

$$T^a(\sigma) = \frac{\int_0^\infty \rho(\sigma, \sigma')\, I_t(\sigma')\, d\sigma'}{\int_0^\infty \rho(\sigma, \sigma')\, I_0(\sigma')\, d\sigma'} .$$

Supposons que I_0 soit indépendant du nombre d'ondes dans l'intervalle bornant la bande d'absorption et $\rho(\sigma, \sigma')$ normée à l'unité ; la transmittance apparente sera alors :

$$T^a(\sigma) = \int_0^\infty \rho(\sigma, \sigma')\, T(\sigma')\, d\sigma' .$$

Et on pourra exprimer le maximum d'absorption apparent par :

$$\Delta I^a(\sigma_0) = I_0^a(\sigma_0) - I_t^a(\sigma_0) = I_0^a(\sigma_0)\left[1 - T^a(\sigma_0)\right] .$$

Posons :

$$E_0^a = \frac{1}{l} \log T^a(\sigma_0) .$$

On en déduit :

$$\Delta I^a(\sigma_0) = I_0^a(\sigma_0)\left[1 - 10^{-E_0^a l}\right] .$$

Nous allons examiner les différents facteurs qui interviennent dans cette expression.

— Influence de l'adsorbant.

Rappelons l'expression de l :

$$l = A' P \frac{V_M}{S_M} .$$

Une grande épaisseur équivalente s'obtiendra donc pour un adsorbant donné que si l'on a un taux de recouvrement suffisant. Supposons $\theta = 1$,

dans ce cas, les deux seuls facteurs à intervenir seront P et $\frac{V_M}{S_M}$. Dans le cas d'un échantillon pulvérulent, A sera d'autant plus grand que la dimension des grains sera petite. Dans cette condition (*), on pourra négliger les pertes par diffusion, et l'adsorbant n'interviendra que par son absorption propre $\chi(\sigma)$. Nous pouvons en effet écrire :

$$I_0^a = \Psi(\sigma)\, e^{-\chi(\sigma)L}$$

où $\Psi(\sigma)$ est une fonction dépendant uniquement du spectrographe que nous discuterons plus loin, et

$$L = P/d$$

si d est la densité de l'adsorbant. On peut diminuer la valeur de L en ayant une faible densité superficielle, mais ce faisant, on diminue également la valeur de l ; il faudra choisir un compromis.

Le rôle de $\chi(\sigma)$ est plus complexe à discuter : dans le cas d'un verre microporeux, par exemple, $\chi(\sigma)$ deviendra infini pour $\sigma < 2\,500$ cm^{-1} et l'intensité transmise sera nulle au-delà de ce seuil. Mais dans le cas d'un échantillon pulvérulent, $\chi(\sigma)$ ne deviendra pas infini même pour des longueurs d'onde supérieures au seuil, car si chaque grain d'adsorbant est parfaitement opaque au rayonnement, l'échantillon, lui, peut être considéré comme une « grille » virtuelle dont la transparence n'est pas nulle. Ceci met en lumière l'importance de la texture de l'échantillon ; la complexité de la question ne permet pas de traitement quantitatif théorique et les conditions optima seront déterminées expérimentalement.

— Influence de l'adsorbat.

L'adsorbat interviendra par $\frac{V_M}{S_M}$ et son coefficient d'extinction moléculaire. $\frac{V_M}{S_M}$ a les dimensions d'une longueur et représente l'extension de la molécule adsorbée dans une direction perpendiculaire à la surface, la molécule étant supposée linéaire. Une discussion sur cette grandeur n'est pas possible sans une connaissance détaillée de la structure de la molécule adsorbée et de son orientation par rapport à la surface, or structure et orientation sont généralement mal connues et nous laisserons ce point de côté.

Le rôle du coefficient d'extinction moléculaire est plus facile à mettre en évidence. L'expression donnant $\Delta I^a(\sigma_0)$ fait intervenir E_0^a que l'on peut relier à E_0 par :

(*) Pour des grains inférieurs à $\lambda/10$, où λ est la longueur d'onde du rayonnement infrarouge.

$$E_0^a = -\frac{1}{l}\log\left[\int_0^\infty \rho(\sigma_0, \sigma')\ 10^{-\frac{E_0\, l}{\left(\frac{\sigma'-\sigma_0}{B/2}\right)^2+1}}\, d\sigma'\right].$$

Donc E_0^a dépendra de la fonction d'appareil du monochromateur, point que l'on examinera par la suite, et de E_0 qui est caractéristique de la molécule et de la vibration considérée. Prenons par exemple le cas de l'hexane normal. L'examen d'une table donnant les coefficients d'extinction moléculaire des principales bandes caractéristiques de ce corps (80) permet de voir que les bandes les plus intenses sont celles qui correspondent aux vibrations de valence CH des groupements méthyl et méthylène, et qui se trouvent dans la région de 3 000 cm^{-1}. Les bandes de déformation et celles caractéristiques du squelette carboné ont un coefficient d'extinction moléculaire 20 fois plus faible et seront de ce fait beaucoup moins intenses. Ce genre de considération est applicable à toutes les molécules adsorbées, dans la mesure où l'on néglige les effets d'induction que peut créer l'adsorption, et permet de prévoir quelles bandes on a des chances de pouvoir observer. Ceci explique également la limitation de certaines études à des domaines spectraux bien définis, que l'on a soulignée dans l'introduction de cette partie.

— Influence du monochromateur.

Le monochromateur interviendra d'abord par $\Psi(\sigma)$ qui influe sur I_0^a. On peut séparer $\Psi(\sigma)$ en deux termes : l'un représentera la brillance énergétique de la source, et l'autre, dont nous ne donnerons pas le détail, car cette étude sera reprise dans la partie expérimentale, dépend presque essentiellement des caractéristiques optiques du spectrographe et de la largeur spectrale de fente.

La source peut être considérée en première approximation comme un corps noir, et sa courbe d'émission suivra la loi de Planck :

$$J(\lambda) = c_1\, \lambda^{-5}(e^{-c_2/\lambda T} - 1)^{-1} \quad \text{avec} \quad C_1 = \frac{3{,}740\,4}{\pi}\, 10^{-5}\ \text{CGS}, \quad C_2 = 1{,}438\ \text{CGS}.$$

Si l'on suppose que le coefficient d'émissivité est constant sur tout le domaine spectral, on voit que l'on aura, toutes choses étant égales par ailleurs, d'autant moins d'énergie que la longueur d'onde est plus grande. D'où la difficulté d'observer des spectres de molécules adsorbées à partir de 6 μ sensiblement. Ceci explique également l'échec de Yates (81) dans sa tentative de mettre en évidence une liaison adsorbant-adsorbat par son spectre de vibration qui se situerait, dans le cas de l'adsorption physique, vers les grandes longueurs d'onde ($> 50\ \mu$).

Le monochromateur intervient également par sa fonction d'appareil. Celle-ci, qu'elle possède une forme de Gauss (82) ou une forme triangle (83), a comme paramètre essentiel la largeur spectrale de fente. On peut écrire celle-ci (*) en négligeant les aberrations :

$$w = D^{-1}\, s/f + \frac{\sigma}{\mathcal{R}_0} F(s)$$

$F(s)$: varie de 0,5 à 1 avec s
D : dispersion du monochromateur
s : largeur mécanique de fente
f : distance focale du collimateur
$\mathcal{R}_0$: nombre de Rayleigh du disperseur.

Or Montigny (84) et Roseler (85), nous ne citons que les articles les plus récents, ont montré l'influence de la largeur spectrale de fente sur le coefficient d'absorption apparent. Le rapport E_0^a/E_0 croit très rapidement, à partir de la valeur 1 pour une largeur spectrale de fente nulle, suivant l'accroissement de w/B, et ceci d'autant plus que E_0 est grand.

On voit que l'on se rapproche d'autant plus du coefficient d'absorption vrai que w/B est petit ; mais un w petit entraîne également un faible I_0^a qui en dépend comme on le verra plus loin. Un compromis ne pourra être atteint que si le monochromateur possède une dispersion importante, et une grande ouverture. C'est ces considérations qui nous ont poussé à transformer un spectrographe à prisme en spectrographe à réseau, dont nous ferons l'étude détaillée dans la partie expérimentale.

Enfin, il y a un dernier facteur dont on ne peut sous-estimer l'importance, qui est la vitesse de défilement des longueurs d'onde. Sloane (86) a en effet montré que le coefficient d'absorption apparent variait avec la vitesse de défilement de la même manière qu'avec la largeur spectrale de fente. Ceci introduit encore une diminution de la valeur de $\Delta I^a(\sigma_0)$.

— Influence de l'amplificateur.

Le signal électrique fourni par le détecteur est trop faible pour attaquer directement l'enregistreur, et il est nécessaire de l'amplifier. Le détecteur possède un bruit de fond qui est donné par l'expression suivante :

$$E^2 = 4\,KTR\Delta f$$

R : résistance interne du détecteur
Δf : bande de fréquence de l'amplificateur

et devant lequel on peut négliger le bruit de fond inhérent à la première lampe de l'amplificateur. Le seul moyen, non pas de faire disparaître

(*) Dans le cas d'un prisme. Pour le cas du réseau, voir la partie expérimentale.

ce bruit de fond ni de l'atténuer, mais de le rendre moins apparent, est d'intégrer le signal électrique sur une période de temps τ que l'on appellera temps de réponse de l'amplificateur. Ceci introduira une déformation du spectre dans la mesure où la vitesse d'exploration du domaine spectral sera telle, que l'on couvrira un intervalle égal à la largeur spectrale de fente dans un temps plus court que le temps de réponse de l'amplificateur (87).

Le bruit de fond dépend du gain G de l'amplificateur suivant :

$$E'^2 = KG .$$

On pourra donc le diminuer, et ce, en gardant un temps de réponse faible compatible avec une vitesse d'exploration assez grande dont on verra la nécessité ci-après, en diminuant le gain. Ceci n'est possible que si l'énergie tombant sur le détecteur est suffisamment importante, donc que les fentes du monochromateur soient suffisamment ouvertes. Et ceci ne peut être que si le spectrographe est assez résolutif pour éviter une baisse de résolution dont l'influence a été étudiée dans les paragraphes précédents.

— Influence de l'enregistreur.

Elle est loin d'être négligeable comme on pourrait le penser *a priori*. Deux facteurs interviennent qui sont le gain de l'amplificateur (*) de l'enregistreur, soit G', et la vitesse de déroulement du papier, soit v_e.

En effet, dans le cas de bandes de faible intensité, on a intérêt à avoir une vitesse d'enregistrement aussi lente que possible, car ainsi les bandes « sortent » mieux du fait d'une contraction de l'échelle des nombres d'onde. Or, cette vitesse est généralement fixée par le constructeur, et ce n'est que dans certains appareils commerciaux récents que l'on a la possibilité de la faire varier avec la vitesse d'exploration du spectre.

Dans la mesure où cette vitesse est fixe, on n'aura comme paramètre variable que la vitesse d'exploration du spectre, et on a vu son importance dans le paragraphe précédent.

Le gain de l'enregistreur aura une importance pour l'observation de bandes faibles dans la mesure où l'on pourra ainsi réaliser une expansion d'échelle des intensités reçues par le détecteur.

Nous avons résumé l'ensemble de ces considérations dans un organigramme qui est représenté figure 1.

(*) C'est ce gain qui détermine la sensibilité de l'enregistreur, c'est-à-dire la tension nécessaire pour avoir une déviation totale de la plume. On ne tiendra pas compte du temps de montée dont l'influence est négligeable devant celle de τ.

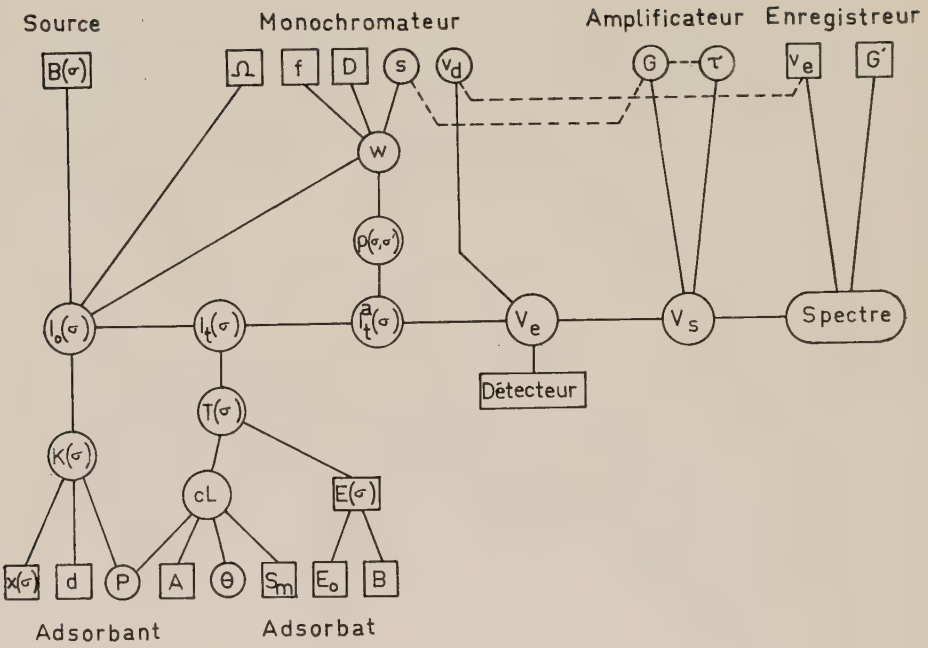

Source
Monochromateur
Amplificateur
Enregistreur
B(σ)
Ω
f
D
s
v_d
G
τ
v_e
G'
w
$p(\sigma,\sigma')$
$I_0(\sigma)$
$I_t(\sigma)$
$a_t(\sigma)$
V_e
V_s
Spectre
Détecteur
T(σ)
K(σ)
cL
E(σ)
x(σ)
d
P
A
θ
S_m
E_0
B
Adsorbant
Adsorbat

FIG. 1

DEUXIÈME PARTIE

TRANSFORMATION D'UN SPECTROGRAPHE A PRISME EN SPECTROGRAPHE A RÉSEAU

1. — ÉTUDE THÉORIQUE

Nous avons ainsi été amenés à transformer un spectrographe Perkin Elmer 12C normalement équipé d'une optique à prisme en spectrographe à réseau. Une telle modification se justifie aisément si l'on fait une étude concise des deux types d'appareil travaillant suivant le montage de Littrow qui est celui adopté par le constructeur sur le modèle original.

On peut représenter un monochromateur par le schéma de la figure 2 où les différents symboles ont la signification suivante :

— U source de brillance $B(\lambda)$ et de largeur angulaire u, sa hauteur angulaire étant β.

— C_1 système optique — dans le cas du Perkin Elmer 12C un miroir sphérique travaillant à $2\,f$ — de distance focale f_1, donnant une image de la source dans le plan de la fente d'entrée.

— F_e fente d'entrée, de largeur angulaire α_1 et de hauteur angulaire β, reliées à la largeur et à la hauteur réelles par

$$\alpha_1 f_2 = s_1 \qquad \beta f_2 = h$$

où f_2 est la distance focale du collimateur d'entrée (*).

— C_2 collimateur d'entrée — dans le cas du monochromateur que l'on a transformé un miroir paraboloïde off-axis de distance focale f_2 — qui donne un faisceau parallèle à partir de F_e.

(*) Ces relations ne sont valables que dans le cas où la largeur et la hauteur de fente sont petites devant la distance focale du collimateur. Sinon, il faut les remplacer par les relations plus rigoureuses :

$$s_1 = 2 f_2 \operatorname{tg} \frac{\alpha_1}{2} \qquad \text{et} \qquad h = 2 f_2 \operatorname{tg} \frac{\beta}{2}$$

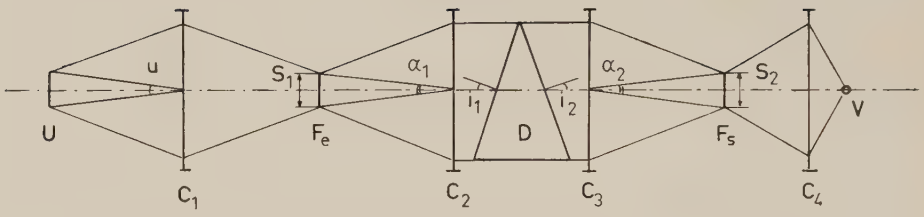


FIG. 2

— D disperseur, prisme ou réseau. Les angles i_1 et i_2 sont les angles d'incidence à l'entrée et à la sortie du disperseur. On appellera S l'aire de la pupille de sortie.

— C_3 collimateur de sortie de distance focale f_3 qui focalise le faisceau issu du disperseur dans le plan de la fente de sortie. Dans le montage de Littrow, C_2 et C_3 sont confondus et de ce fait $f_2 = f_3$.

— F_s fente de sortie, de largeur et de hauteur angulaire α_2 et β reliées à la largeur et à la hauteur vraies par les relations :

$$\alpha_2 f_3 = s_2 \qquad \beta f_3 = h$$

où f_3 est la distance focale du collimateur de sortie (*).

— C_4 système optique — dans notre cas un miroir elliptique — formant l'image de la fente de sortie sur le détecteur.

— V détecteur, qui transforme l'énergie électromagnétique qu'il reçoit en courant électrique.

On définira également :

$$w_1 = \alpha_1 / D_1 \qquad w_2 = \alpha_2 / D_2$$

où w_1 et w_2 sont les largeurs spectrales de fente, et D_1 et D_2 les dispersions angulaires à l'entrée et à la sortie du disperseur données par les relations :

$$D_1 = \left(\frac{\partial i_1}{\partial \lambda}\right)_{i_2} \qquad D_2 = \left(\frac{\partial i_2}{\partial \lambda}\right)_{i_1}$$

(*) Même remarque que pour F_e.

Les calculs qui suivent sont faits dans les approximations suivantes : $w_1 = w_2 = w$, cette condition étant celle qui donne un optimum énergie-résolution. D'autre part, on suppose que $\mathcal{R}_0$ nombre de Rayleigh qui définit la résolution théorique est $\geqslant 2\,\mathcal{R}$ définissant la résolution pratique donnée par

$$\mathcal{R} = \lambda/\Delta\lambda \qquad \text{avec} \qquad \Delta\lambda = w\,.$$

On suppose également que les largeurs de fentes sont suffisamment grandes pour que l'on puisse négliger les phénomènes de diffraction et que le monochromateur est dépourvu d'aberrations.

Dans ces conditions, JACQUINOT (88) a montré que la luminosité de l'appareil caractérisée par la valeur du flux lumineux sortant, est donnée par :

$$\Phi = \frac{\Theta B(\lambda)\, S\beta D_2\, \lambda^2}{\mathcal{R}^2}$$

où $B(\lambda)$, S, D_2 et β ont la même signification que précédemment ; Θ représente la transmission de l'ensemble.

On voit donc que les éléments de comparaison resteront S et D_2 si l'on admet que la transmission est la même pour les deux types de disperseur. Or, les réseaux actuels de type échelette possèdent un pouvoir de réflexion équivalent à la transparence des matériaux utilisés comme disperseurs dans les spectrographes à prisme.

— CAS DU PRISME.

On trouve facilement par le calcul, dans le cas du montage de Littrow, le prisme étant utilisé au minimum de déviation :

$$D_2^P = 4\left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\lambda}\right) \frac{\sin A/2}{(1 - n^2 \sin^2 A/2)^{1/2}}$$

formule qui fait intervenir $\dfrac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\lambda}$ et n, propriétés intrinsèques du matériau constituant le prisme, et A angle au sommet dudit prisme. On ne peut donc augmenter D_2^P qu'en augmentant A, mais on est limité par le fait que $(1 - n^2 \sin^2 A/2)^{1/2}$ doit être réel. De ce fait, les prismes de matériau à fort indice de réfraction auront un angle au sommet faible.

On calcule aussi aisément la surface de la pupille de sortie (voir fig. 3) :

$$S^P = \frac{bc}{2} \cdot \frac{\cos i_2}{\sin A/2} = \frac{bc}{2} \cdot \frac{(1 - n^2 \sin^2 A/2)^{1/2}}{\sin A/2}\,.$$

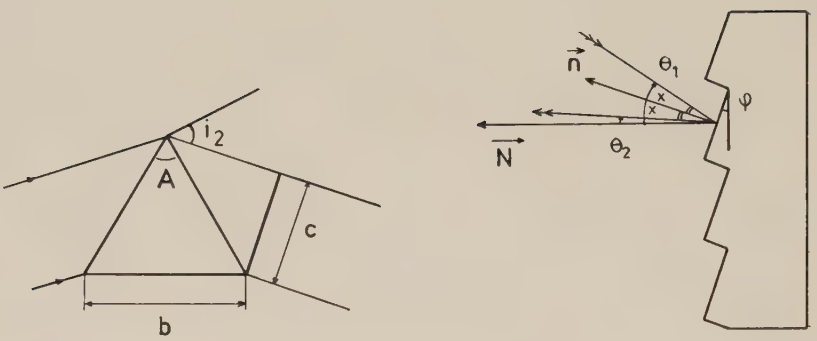


FIG. 3

D'où :

$$(SD_2)^P = 2\left(\frac{dn}{d\lambda}\right) bc .$$

Remarquons que bc est égal à l'aire de la base du prisme, c étant sa hauteur.

— CAS DU RÉSEAU.

La différenciation de la formule fondamentale donnant la condition de réflexion d'un réseau conduit à :

$$a \cos \theta_2 \, d\theta_2 = m \, d\lambda .$$

Soit :

$$D_2^R = \frac{d\theta_2}{d\lambda} = \frac{m}{a \cos \theta_2}$$

où a représente la dimension du pas du réseau (intervalle entre deux traits) et m l'ordre de diffraction.

Si l'on considère maintenant un réseau échelette, qui présente sur le réseau ordinaire l'avantage de renvoyer dans une direction privilégiée de l'espace la plus grande partie de l'énergie diffractée (89), on aura (voir fig. 3) :

$$\theta_1 = \varphi + x \qquad \theta_2 = \varphi - x$$

où φ est l'angle de miroitement et x l'angle d'incidence par rapport à la normale à une facette.

L'aire de la pupille de sortie sera :

$$S^R = C \cos \theta_2$$

où C représente la surface du réseau. D'où :

$$(SD_2)^R = \frac{Cm}{a} = C\frac{\sin \theta_1 + \sin \theta_2}{\lambda} = \frac{2\,C \sin \varphi \cos x}{\lambda}$$

on en déduit, dans le cas où l'on travaille près de l'angle de miroitement ($\theta_1 = \theta_2 = \varphi$) :

$$(SD_2)^R = \frac{2\,C \sin \varphi}{\lambda}.$$

On voit que cette quantité dépend de l'angle de miroitement, qu'on ne peut toutefois augmenter au-delà d'un certain seuil, des phénomènes de masquage des facettes intervenant alors (90) et de la longueur d'onde. La surface du réseau, elle, sera limitée uniquement par des questions techniques.

On peut définir maintenant un rapport :

$$\mathfrak{F} = (SD_2)^R/(SD_2)^P$$

dont la grandeur sera caractéristique du gain de luminosité obtenu lors de la transformation.

— Application numérique.

On comparera un prisme en fluorure de lithium à 4 μ avec un réseau de 150 traits/mm d'angle de miroitement 17°28′, et un prisme de fluorure de calcium à 8 μ avec un réseau de même nombre de traits/mm mais d'angle de miroitement 36°52′. Le choix des longueurs d'onde de comparaison est dicté, dans le souci de rester équitable, par le fait qu'elles correspondent pour les deux matériaux constituant les prismes aux maxima de dispersion d'indice, et aux longueurs d'onde correspondant aux angles de miroitement des réseaux.

On a pour LiF à 4 μ :

$$dn/d\lambda = 199\ \text{cm}^{-1} \quad (91)$$

et pour CaF_2 à 8 μ :

$$dn/d\lambda = 209\ \text{cm}^{-1} \quad (92).$$

L'aire de la base des prismes utilisés sur les spectrographes Perkin Elmer 12C est égale à 45 cm^2. D'où :

$$(SD_2)^{LiF}_{4\mu} = 17\,910 \text{ cm} \qquad (SD_2)^{CaF_2}_{8\mu} = 18\,810 \text{ cm}.$$

Dans le cas des réseaux de surface utile 40,96 cm², on obtient la même valeur pour 4 μ et 8 μ :

$$(SD_2)^R = 61\,440 \text{ cm}.$$

D'où :

$$\mathcal{T} = 3{,}43 \text{ à } 4\,\mu \qquad \text{et} \qquad \mathcal{T} = 3{,}26 \text{ à } 8\,\mu.$$

Ces chiffres montrent la nette supériorité des réseaux, mais cette étude un peu trop concise ne permet pas d'en voir les autres avantages.

On a en effet supposé pour comparer les luminosités des deux types de spectrographe que la résolution, définie par

$$\mathcal{R} = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{\sigma}{\Delta\sigma}$$

où $\Delta\lambda$ ou $\Delta\sigma$ représente la largeur spectrale de fente, était la même. Pour une fente infiniment fine, $\mathcal{R}$ tend vers $\mathcal{R}_0$, pouvoir de résolution théorique donné par le critère de Rayleigh.

Le nombre de Rayleigh dans le cas d'un prisme est donné par :

$$\mathcal{R}_0 = \frac{dn}{d\lambda}\, b.t$$

b étant la largeur de la base du prisme et t le nombre de passages (égal à 2 dans le cas d'un montage de Littrow). Ce qui conduit dans le cas de LiF à 4 μ à $\mathcal{R}_0 = 2\,985$ et pour CaF_2 à 8 μ à $\mathcal{R}_0 = 3\,135$.

Les deux réseaux utilisés, quant à eux, auront le même nombre de Rayleigh car il est donné par le nombre total de traits multiplié par l'ordre de diffraction. Comme nous avons fait la comparaison précédente en prenant $m = 1$, c'est-à-dire en nous plaçant dans le premier ordre, condition dans laquelle nous avons travaillé expérimentalement, nous garderons la même valeur de m, et par suite $\mathcal{R}_0 = 9\,600$. Cette valeur est nettement supérieure à celle obtenue pour les prismes. La résolution pratique variera entre 0 et $\mathcal{R}_0$ suivant la valeur de w.

2. — CONSIDÉRATIONS PRATIQUES

Le monochromateur Perkin Elmer 12C transformé est représenté schématiquement figure 4. La source est un globar, bâtonnet cylindrique de SiC dont le diamètre est de 4,7 mm, chauffé à 1 100° C par un courant de 5 ampères sous 40 volts. Dans la mesure où l'on peut l'assimiler à un corps noir, son maximum d'émission se situe vers 2,1 μ.

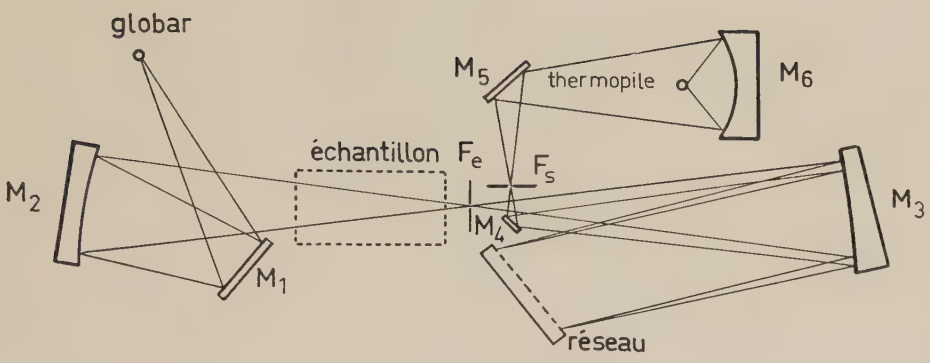


FIG. 4

L'image du globar est formée dans le plan de la fente d'entrée F_e à l'aide de la combinaison du miroir plan M_1 et du miroir sphérique M_2 de 147 mm de distance focale et de 80 mm de diamètre. La fente d'entrée est reprise par le miroir paraboloïde off-axis M_3 de distance focale 267 mm et d'angle 18°, dont le diamètre est de 80 mm. Le faisceau parallèle ainsi formé tombe sur le réseau, et le faisceau diffracté est repris par M_3 qui le focalise avec l'aide du miroir plan de renvoi M_4 dans le plan de la fente de sortie F_S.

L'ensemble du miroir plan M_5 et du miroir elliptique M_6 dont les deux distances focales sont 199 et 33 mm forme une image réduite de 6 fois sur le détecteur qui est un thermocouple — appelé parfois à tort thermopile — à fenêtre de KBr, dont la surface utile est de 0,4 mm^2. Sa sensibilité est environ de 4 volts $watt^{-1}$.

Pour pouvoir amplifier facilement le courant issu du détecteur, le rayonnement infrarouge est modulé à 13 cycles sec^{-1} par un secteur circulaire tournant situé près de la source. La fréquence choisie correspond à un optimum du temps de réponse du thermocouple.

— ABERRATIONS.

Du fait que l'ensemble des rayons formant le faisceau ne soient pas tous dans le plan principal, il existera pour une fente d'entrée droite une courbure de l'image de cette fente dans le plan de la fente de sortie.

Cette courbure est due à la fois au réseau et au miroir paraboloïde off-axis. On a pour le réseau (93) :

$$\frac{1}{R} = \frac{2}{f} \operatorname{tg} \theta$$

ce qui correspond à une flèche Δs_R donnée par

$$\Delta s_R = \frac{h^2}{4f} \cdot \operatorname{tg} \theta$$

où h est la hauteur de la fente. Pour le paraboloïde, on a (94) :

$$\frac{1}{R} = \frac{8}{f} \sin \pi_0$$

où π_0 représente l'angle du miroir. On en déduit

$$\Delta s = \frac{h^2}{f} \sin \pi_0 .$$

Dans notre montage ces deux courbures s'ajoutent, et on a :

$$S^R_{ABB} = \frac{h^2}{f}\left(\sin \pi_0 + \frac{\operatorname{tg} \theta}{4}\right) .$$

Le monochromateur original étant prévu pour l'utilisation d'un prisme qui donne également une courbure de raie (95)

$$\frac{1}{R} = \frac{4}{f}\left(1 - \frac{1}{h^2}\right) \operatorname{tg} i$$

soit

$$\Delta s_P = \frac{h^2}{2f}\left(1 - \frac{1}{n^2}\right) \operatorname{tg} i .$$

sa fente d'entrée possède des joues courbes dont le rayon est calculé pour compenser cette flèche (dans le cas des longueurs d'onde supérieures à 2 μ et pour certains matériaux) et celle due au paraboloïde.

Du fait de la valeur différente de Δs_R et de Δs_P, il donnerait dans notre montage une flèche résiduelle :

$$\Delta s = \Delta s_P - \Delta s_R$$

qui diminue notablement le pouvoir de résolution du monochromateur. On a en effet, dans le cas d'un réseau (96) :

$$w = \frac{D^{-1}}{f}\left\{ s + \left[\left(\frac{f\lambda}{\Omega_0}\right)^2 + \Delta s^2\right]^{1/2} \right\}$$

où les symboles ont la même signification que page 20, et où Ω_0 représente l'ouverture maximum du collimateur.

A fente nulle, on aurait

$$w_0 = \frac{D^{-1}}{f}\left[\left(\frac{f\lambda}{\Omega_0}\right)^2 + \Delta s^2\right]^{1/2}.$$

D'où le $\mathcal{R}_0$ réel qui sera différent du nombre de RAYLEIGH théorique

$$\mathcal{R}_0^r = \frac{\lambda}{w_0} = \lambda D f\left[\left(\frac{f\lambda}{\Omega_0}\right)^2 + \Delta s^2\right]^{-1/2}.$$

Dans le cas des réseaux que nous avons utilisés, on obtient pour 4 μ :

$$\mathcal{R}_0 = 4\,360$$

et pour 8 μ :

$$\mathcal{R}_0 = 6\,510\,.$$

— RECOUVREMENT DES ORDRES.

La formule de diffraction des réseaux fait intervenir l'ordre de diffraction, et il faudra pour éliminer le recouvrement des différents ordres correspondant à un angle donné, éliminer les ordres supérieurs si l'on veut travailler dans le premier ordre. Deux solutions sont possibles, l'emploi d'un prémonochromateur que l'on a écarté pour différentes raisons, et celui de filtres. Nous avons adopté cette dernière solution et nous avons utilisé trois filtres passe-haut de seuil 2,7 μ, 5,2 μ et environ 7 μ ; les deux premiers fournis par OPTICAL COATING LABORATORY Inc. (Santa Rosa Californie U. S. A.), le dernier étant une lame de InSb fournie par la S. A. T. Ces filtres ont une transmission de 70 % environ.

— ENREGISTREUR.

Nous avons complété la transformation du spectrographe en remplaçant l'enregistreur initial LEEDS and NORTHRUP de sensibilité 10 mV par un enregistreur MECI de sensibilité 3 mV. On réalise ainsi une expansion d'échelle de 3,3.

DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE ET DES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

1. — Appareillage et annexes

L'étude des phénomènes d'adsorption nécessitant des traitements thermiques des échantillons sous vide moléculaire et en atmosphère contrôlée, puis l'admission d'un gaz ou d'une vapeur sous une pression déterminée, suivie de l'évacuation de la cuve jusqu'au vide moléculaire, on a été amené à concevoir et à réaliser l'appareillage représenté figure 5. Il comporte les parties suivantes :

1° Un ensemble à vide moléculaire équipé d'une pompe à diffusion à huile DO 30 de Leybold possédant un débit de 30 l/sec. Les vannes et les raccords de cet ensemble sont métalliques, l'étanchéité étant assurée par des joints toriques en perbunan.

On a réservé cette partie de l'appareillage aux traitements thermiques sous vide moléculaire et à l'étude d'adsorbats de grande tension de vapeur à température ambiante. Les joints sont en effet très difficiles, pour ne pas dire impossibles, à dégazer s'ils sont pollués par des traces, même minimes, de corps à faible tension de vapeur. Bien que la conception de cet ensemble en permette un démontage aisé, il sera néanmoins difficile à nettoyer parfaitement, le métal ne pouvant être traité par des agents chimiques énergiques tels que le mélange sulfochromique ou l'acide nitrique que l'on utilise dans le cas du verre pour obtenir des surfaces très propres.

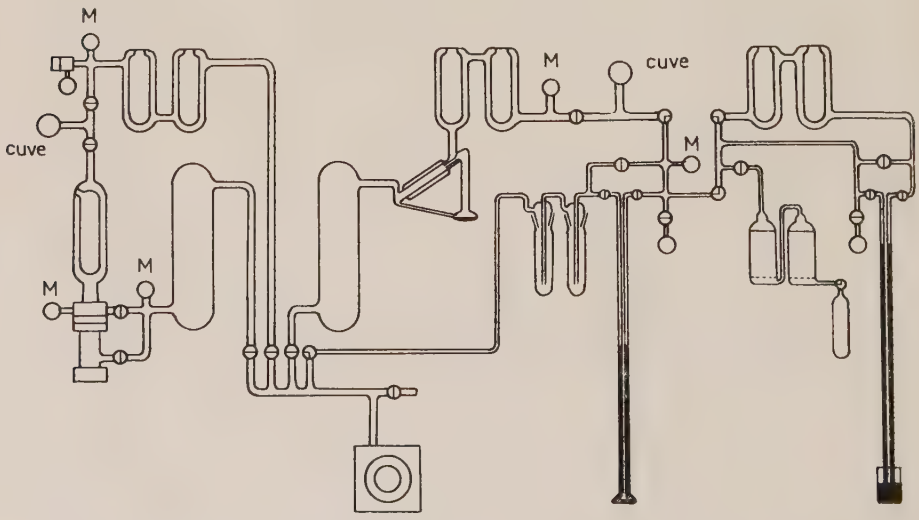


FIG. 5

Le vide atteint dans cet ensemble est mesuré à l'aide d'un Thermotron II de chez Leybold qui est une jauge de Pirani couvrant de 70 à 5.10^{-3} torr, et d'une jauge à ionisation à cathode froide Ionivac de la S. O. G. E. V. couvrant de 10^{-2} à 10^{-6} torr. Le vide limite atteint par cet ensemble seul est inférieur à 10^{-6} torr, l'huile de la pompe à diffusion étant de la Diffelen U de chez Leybold et le piège surmontant la pompe étant rempli d'azote liquide.

Cet ensemble est relié à la pompe primaire dont on parlera ci-après par l'intermédiaire d'une réserve de 5 litres formant volant à vide, et à la cuve par un raccord en tombac.

2° Un second ensemble à vide moléculaire entièrement en verre pyrex soudé, équipé d'un éjecteur à vapeur de mercure de type Dunoyer (97). Cet ensemble a servi pour tous les travaux sur les corps à faible tension de vapeur à température ambiante, car il est facilement démontable et nettoyable.

Le vide obtenu est mesuré à l'aide d'un Vacustat qui est une jauge de Mac-Leod couvrant de 10 à 10^{-2} torr, fabriqué par la S. O. G. E. V. et d'une jauge Ionivac comme pour le précédent. Le vide limite atteint par cet ensemble pompant sur lui-même est de 10^{-5} torr, les deux pièges surmontant l'éjecteur à mercure étant remplis d'azote liquide.

Comme l'ensemble précédent, ce bâti est relié à la pompe primaire par l'intermédiaire d'un volant à vide qui est une réserve de 5 litres. La liaison avec la cuve est assurée par un raccord articulé en verre muni de deux rodages sphériques.

3° En dérivation sur chacun de ces deux ensembles, on trouve un bâti de remplissage qui permet d'admettre un gaz ou une vapeur sous une pression déterminée en contact avec l'échantillon renfermé dans la cuve. Le bâti relié à l'ensemble n° 1 se compose d'éléments métalliques dont l'étanchéité est assurée par des joints en perbunan est la pression y est mesurée par une tête de jauge Thermotron II. Celui relié à l'ensemble n° 2 est en verre pyrex et la pression est mesurée par un manomètre différentiel à mercure. Ce dernier sous-ensemble a été conçu de manière à être facilement démontable d'où l'utilisation de nombreux rodages sphériques pour en relier les différentes parties.

Chaque bâti est relié à la pompe primaire par l'intermédiaire de deux pièges à azote liquide en série.

4° Un bâti de stockage et de purification complète cet appareillage, qui comporte également un ensemble de remplissage de cuve à gaz indépendant que l'on n'a pas représenté sur la figure.

Une seule pompe primaire est chargée de vider ces différents ensembles, l'existence de volants à vide permettant d'affecter la pompe à une autre partie de l'appareillage dès que le vide primaire limite est atteint dans un des ensembles. Cette pompe est un modèle à palettes de chez Beaudouin de débit 10 m^3/heure, et ses deux étages permettent d'obtenir un vide primaire limite de 5.10^{-3} torr en piégeant les gaz résí-

duels par deux pièges à azote liquide. C'est à cette pression que sont vidés les deux bâtis de remplissage.

2. — Cuves

Les cuves, ou cellules d'analyse, utilisées dans ce genre très particulier de travail doivent satisfaire à un certain nombre de conditions.

D'abord présenter une bonne transparence dans le domaine spectral étudié, ce qui nécessite non seulement l'utilisation de fenêtres en matériau transparent au rayonnement infrarouge, tel que la fluorine ou le sel gemme, mais encore de respecter autant que peut se faire la géométrie du faisceau de manière à ne pas diminuer l'ouverture du spectrographe. Les adsorbants possèdent, comme on l'a vu, une absorption propre non négligeable et on ne peut pas se permettre de perdre encore de l'énergie en diaphragmant le faisceau.

Ensuite, posséder une bonne tenue au vide secondaire, ce qui pose des problèmes non seulement pour le scellement des fenêtres, mais aussi pour l'accessibilité de l'échantillon. C'est surtout sur cette question d'accessibilité de l'échantillon que se manifestera l'ingéniosité des chercheurs, et les nombreux modèles de cuve que l'on peut trouver dans la littérature diffèrent presque uniquement par ce point.

Enfin, permettre des traitements thermiques pouvant atteindre 500° C, et ce sans nuire à l'étanchéité de la cuve ni soumettre les fenêtres à des effets thermiques exagérés, ce qui aurait pour effet de les cliver, les matériaux utilisés étant des cristaux extrêmement sensibles aux chocs thermiques du fait de leur mauvaise conductibilité et de leurs propriétés mécaniques faibles.

Ces conditions sont encore subordonnées à l'observation d'une longueur limitée, dans la mesure où l'on désire une cuve pouvant s'adapter au spectrographe choisi sans modification de ce dernier.

Il est bien évident que la cuve idéale n'existe pas et les différents modèles correspondent à une solution particulière aux problèmes évoqués ci-dessus. Si lors des premiers travaux effectués sur l'observation des spectres infrarouges de molécules adsorbées, on a négligé l'adaptabilité au spectrographe (4), les modèles proposés ensuite sont généralement compatibles avec les spectrographes commerciaux les plus courants. Lorsque, par exemple, il est nécessaire de faire un traitement thermique à haute température et si la nature de l'échantillon le permet, on utilisera une cuve dont le four est nettement distinct de la partie traversée par le faisceau infrarouge (18) (98). Nous ne pouvons envisager de faire une revue des différents modèles proposés à ce jour et nous nous contenterons d'en donner les références (18) (98) à (102).

Nous avons été amenés, quant à nous, à concevoir et à réaliser plusieurs modèles de cuves, de plus en plus perfectionnés au fur et à mesure que progressait notre travail et que l'on va examiner.

— Modèle I.

Ce modèle, représenté figure 6, est directement inspiré de la cuve décrite par Courtois (101), mais en diffère en ce sens qu'il a fallu l'adapter à la géométrie particulière du spectrographe que l'on a utilisé. Il possède deux fenêtres en sel gemme, de 50 mm de diamètre et de 7 mm d'épaisseur, ce qui lui assure une transparence de 65 % dans le domaine de 2 à 15 μ. L'accessibilité de l'échantillon est assurée par un rodage conique de grand diamètre qui permet l'ouverture de la cuve. Malheureusement, malgré un refroidissement énergique de ce rodage par un ventilateur, il se grippait fréquemment, la graisse assurant l'étanchéité fluant sous l'action de la chaleur dégagée par le four interne : le rodage femelle est en effet solidaire dudit four. Après l'essai de plusieurs graisses à vide, Apiézon L, graisse aux silicones Siss et graisse fluorée Voltalef, la graisse Lithélène de Leybol s'est révélée particulièrement insensible à la chaleur ; mais elle possède l'inconvénient d'adsorber de grandes quantités de gaz ou de vapeurs et d'être difficile à dégazer, ce qui nous a fait l'abandonner pour la Edwards High Vacuum Grease (hard) moins résistante à la chaleur, mais ne possédant pas cet inconvénient.

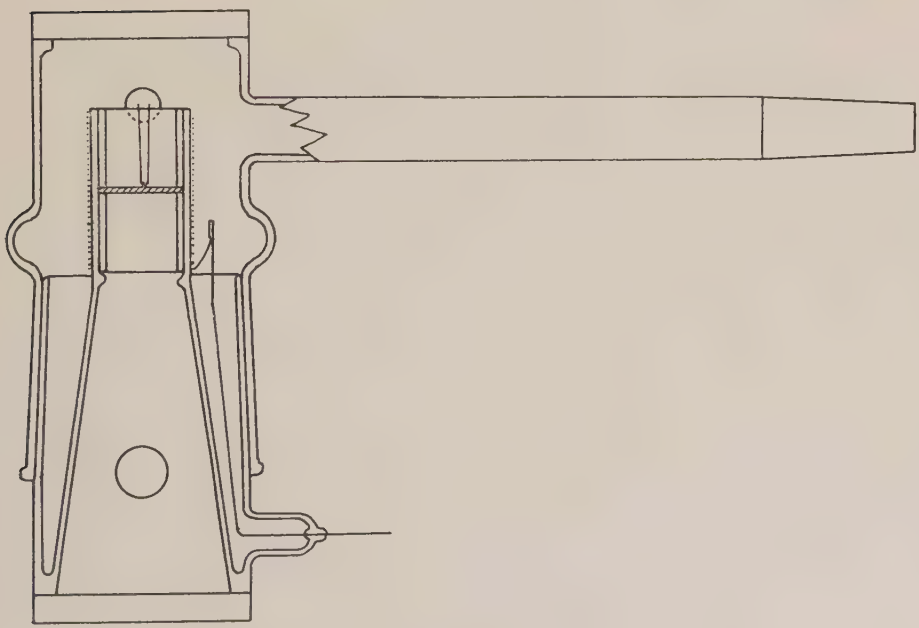


Fig. 6

Le four de cette cuve est constitué de 30 spires de nichrome de 0,6 mm de diamètre et permettait d'atteindre 250° C, la température étant mesurée par un thermocouple cuivre-constantan en contact avec l'échantillon.

Les difficultés rencontrées lors du démontage de la cuve et l'impossibilité de trouver une graisse à vide vraiment satisfaisante nous ont conduits à mettre au point un modèle de cuve plus long, ce qui permettait d'éloigner le rodage du four, ce dernier étant cette fois totalement indépendant.

— Modèle II.

Il diffère du modèle précédent par sa longueur, qui a été portée à 20 cm contre 12 cm pour le modèle I. Le four est maintenu en place par des pointes Vigreux solidaires de la cuve, et l'enroulement de 30 spires de nichrome de 0,6 mm de diamètre permet d'atteindre 400° C sans dommage pour la cuve. La température est mesurée par un thermocouple fer-constantan comme précédemment. L'étanchéité du rodage conique de grand diamètre est assuré par la même graisse que celle utilisée dans le modèle I.

Les fenêtres en sel gemme de ces deux types de cuves étaient scellées avec une cire pour vide moléculaire, la Edwards Wax n° 6, en suivant un mode opératoire peu différent de celui employé par Courtois (101). Cette cire fondant à 110° C possède une tension de vapeur non mesurable à la température ordinaire, mais a pour inconvénient d'être peu plastique. D'où la nécessité d'opérer le refroidissement du joint après la fonte très lentement, de manière à obtenir un scellement homogène et à éviter des contraintes mécaniques sur les fenêtres.

Cette cire se ramollit facilement à froid dans un mélange équivolumique d'acétone et de diméthylformamide ou dans du chloroforme, ce qui permet d'ôter aisément les fenêtres lorsqu'il est nécessaire de le faire (pour les repolir, par exemple).

Le modèle II, vu sa grande longueur, nous interdisait de nous servir des couvercles étanches du spectrographe, et ceci est fort gênant pour des études dans le domaine spectral où se trouvent les bandes d'absorption de la vapeur d'eau atmosphérique, d'autant plus que le degré d'humidité relative du laboratoire oscille entre 50 et 70 % suivant la saison.

Nous avons ainsi été amenés à concevoir un nouveau modèle de cuve, plus court que le précédent mais permettant néanmoins d'atteindre des températures de l'ordre de 400° C sans dommage.

— Modèle III.

Le principal inconvénient du modèle I était le grippage du rodage conique de grand diamètre. Dans le modèle que nous allons décrire maintenant, cet inconvénient a été éliminé par la suppression pure et simple du rodage. Cette cuve est représentée figure 7. La petite fenêtre de 30 mm de diamètre et d'épaisseur est collée à l'araldite. Quant au scellement de l'autre fenêtre de 60 mm de diamètre et de 7 mm d'épaisseur, on a prévu sur la cuve un rebord rodé de 10 mm de portée et une très légère couche de graisse fluorée Voltalef assure l'étanchéité. Ces deux fenêtres sont en sel gemme comme pour les deux modèles précédents. On accède à l'échantillon simplement en ôtant la grande fenêtre.

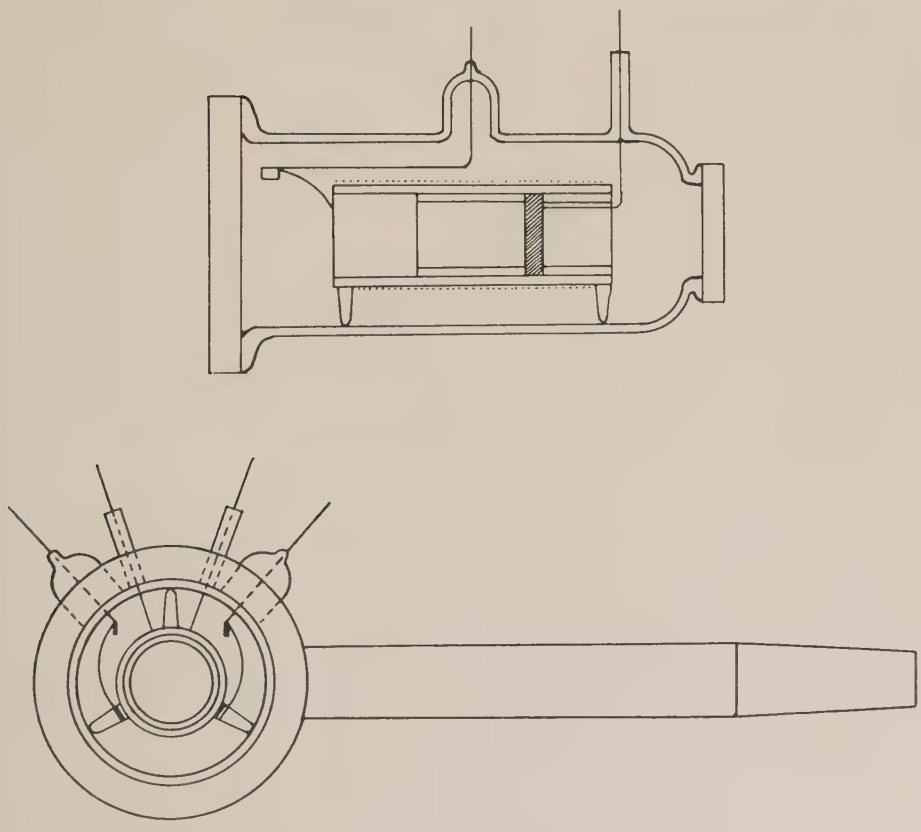


Fig. 7

Le four entièrement autonome est constitué par un tube de pyrex maintenu en place par des pointes Vigreux qui lui sont solidaires. Il est bobiné de 30 spires de fil de platine de 0,8 mm de diamètre et permet d'atteindre des températures de l'ordre de 400° C avec un courant dont l'intensité ne dépasse pas 5 ampères sous 18 volts. De ce fait, les amenées de courant en tungstène ont été simplement reliées aux extrémités de l'enroulement du four, et le contact est assuré en les maintenant ensemble par un *U* en clinquant de laiton serré avec une pince. La température est mesurée par un thermocouple fer-constantan en contact avec l'échantillon.

Les fours de ces trois modèles de cuve ont été prévus pour recevoir des échantillons de 16 à 18 mm de diamètre. Ils possèdent un diamètre intérieur de 18,5 mm, et l'échantillon est maintenu en place par deux tubes courts en pyrex de 18 mm de diamètre extérieur aux extrémités rodées.

— Modèle IV.

Dans le but d'étudier la chimisorption de l'oxyde de carbone sur des noirs métalliques, préparés en vaporisant en atmosphère inerte des métaux sur un support, nous avons été amenés à concevoir la cuve représentée figure 8. Elle est équipée de deux fenêtres en fluorure de calcium de 60 mm de diamètre et de 8 mm d'épaisseur, sur lesquelles on vaporise le métal qui est fixé sous forme de cavalier sur un filament de tungstène de 0,8 mm de diamètre.

La vaporisation nécessitant, même pour des métaux à bas point de fusion comme l'or et le cuivre que nous avons étudiés, un courant dont l'intensité est de l'ordre de 25 ampères, les passages étanches sont en tungstène de 2 mm de diamètre. Les fenêtres sont scellées à l'araldite qui s'est révélée parfaitement adaptée. On évite le fluage de la graisse assurant l'étanchéité du rodage conique reliant le porte-échantillon à la cuve en le refroidissant par un jet d'air comprimé. La graisse utilisée est de la Edwards High Vaccum Grease (hard).

On a obtenu avec cette cuve des dépôts de noirs de cuivre et d'or sans difficultés, la vaporisation se faisant sous 0,5 torr d'argon U.

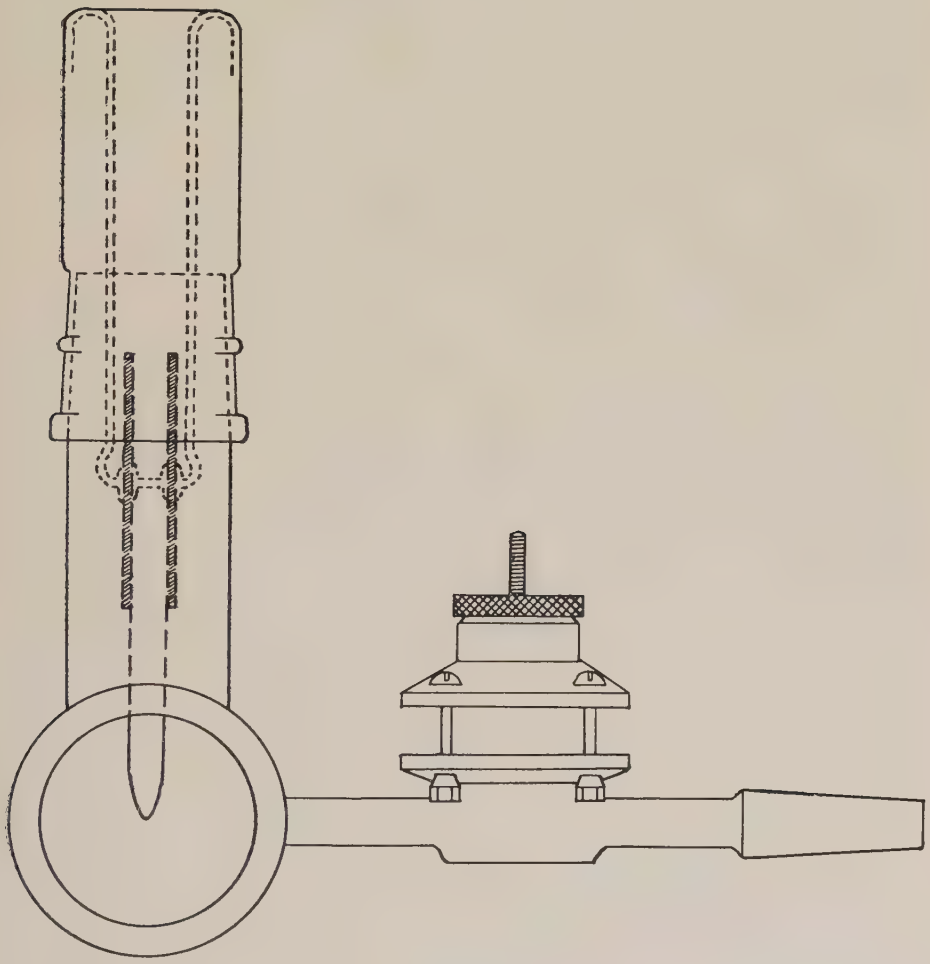


Fig. 8

3. — Préparation des échantillons

C'est là un problème délicat auquel on a proposé plusieurs solutions, mais il est bien évident que chacune de ces solutions sera spécifique de l'adsorbant considéré.

La technique la plus simple consiste à faire adsorber le gaz par le solide que l'on étudie, puis à faire une pastille de ce solide avec un matériau transparent et plastique tel que le bromure de potassium. Outre le fait que ceci nécessite des manipulations ne respectant pas des conditions étroites au point de vue de l'atmosphère gazeuse en contact avec l'adsorbant, cette méthode est aisément critiquable car les conditions de pastillage perturbent certainement l'équilibre adsorbant-adsorbat. Enfin, on a fait remarquer (103) que les cristaux ioniques produisent des modifications des bandes d'absorption infrarouge de certains corps tels que les hydrocarbures benzéniques, par suite d'une interaction électrostatique.

Dans le cas des métaux, la technique la plus généralement employée et que l'on a déjà signalée, consiste à imprégner un support inerte, silice ou alumine par exemple, d'un sel du métal, puis à effectuer *in situ* les traitements thermiques et chimiques — réduction par l'hydrogène — qui permettront d'obtenir le métal finement divisé sur son support. On peut également envisager la vaporisation sous vide ou en atmosphère contrôlée du métal sur un matériau transparent à l'infrarouge conduisant à une surface métallique susceptible de servir dans une cuve à réflexion multiple, ou à un noir de métal. L'inconvénient est que les films métalliques ont une surface spécifique très faible et cette méthode a été peu employée.

Dans le cas particulier de la silice, l'utilisation d'un verre microporeux Vycor (104) simplifie énormément le problème, car les échantillons obtenus sont facilement manipulables et possèdent une bonne tenue mécanique. La silice peut également se pastiller facilement, mais les échantillons ont alors une certaine fragilité. C'est pourtant cette technique qui est employée dans le cas des métaux supportés, et qui est préférable à l'utilisation d'un procédé critiquable d'évaporation d'une suspension alcoolique du catalyseur sur une plaquette de matériau transparent à l'infrarouge tel que la fluorine.

Nous avons, quant à nous, utilisé trois techniques différentes dans ce travail, et nous allons les examiner brièvement.

Dans le cas de l'oxyde de chrome sur alumine, on a tenté d'obtenir des pastilles du catalyseur seul, mais les échantillons obtenus manifestent une fragilité mécanique telle qu'on a dû renoncer à envisager l'utilisation de telles pastilles dans nos manipulations. On a mis au point alors une technique très particulière de pastillage que l'on décrira ci-après.

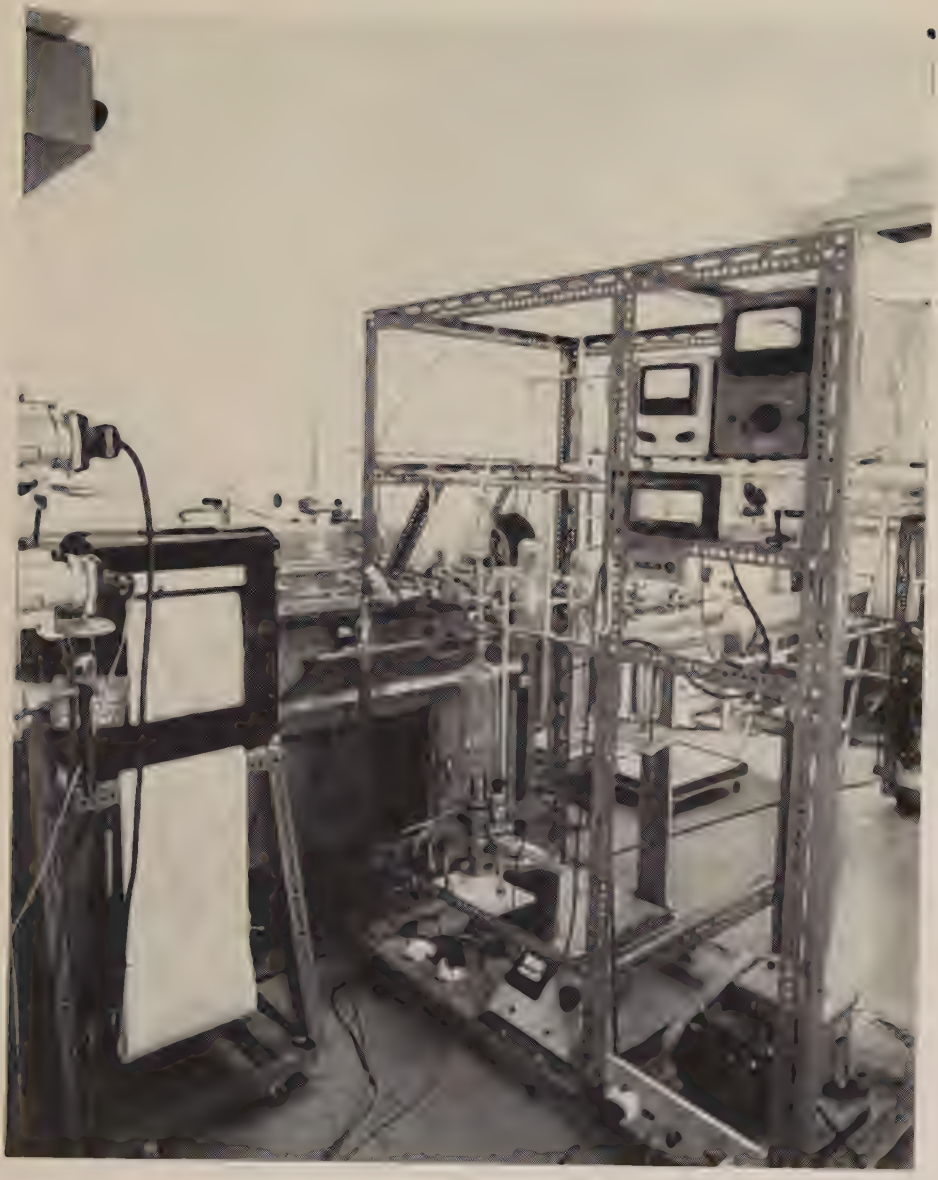


FIG. 9. — Vue d'ensemble de l'appareillage réalisé.

Dans le cas de l'alumine, on a pu utiliser la technique préconisée par Greenler (105) et qui consiste à projeter une suspension aqueuse d'alumine sur une plaquette de fluorine portée à 60° C environ. Les échantillons obtenus par cette méthode sont homogènes et satisfaisants du point de vue mécanique.

Enfin, on a utilisé la formation de noirs de métaux par vaporisation sous atmosphère inerte dans le cas du cuivre et de l'or. Cette vaporisation est effectuée *in situ* dans la cuve modèle IV précédemment décrite.

TROISIÈME PARTIE

1. — ÉTUDE DU BUTANE ET DU CYCLOHEXANE ADSORBÉS PAR L'OXYDE DE CHROME SUR ALUMINE

Partie expérimentale

1. — Préparation du catalyseur

Le catalyseur de déshydrogénation oxyde de chrome sur alumine est essentiellement préparé soit par imprégnation d'alumine par l'acide chromique suivie d'une réduction de Cr_{VI} en Cr_{III}, soit par co-précipitation de Al^{3+} et de Cr^{3+} suivie d'un traitement thermique.

Parmi les différents modes opératoires décrits dans la littérature (106) à (109), on a choisi celui de Archibald et Greesfelder (109) en le modifiant de manière à obtenir un catalyseur à 40 % de Cr_2O_3.

Afin de réduire les pertes par diffusion du rayonnement infrarouge, une alumine γ de chez Buehler dont la dimension moyenne des grains est de 0,1 μ a été employée. A x grammes d'alumine placés dans une nacelle en porcelaine, on ajoute $y = 0{,}877\ x$ grammes de CrO_3 en solution aqueuse concentrée. Après un séchage rapide sous vide sur P_2O_5, la nacelle est placée dans un four dont la température est maintenue à 490° C pendant 3 heures. On n'a pas jugé nécessaire de parfaire la réduction par un courant d'hydrogène, le sesquioxyde de chrome étant le terme de pyrolyse des composés du Cr_{VI}.

Le catalyseur se présente sous forme d'une fine poudre de couleur verte caractéristique. Il est conservé sous vide après dégazage.

2. — Préparation des échantillons

Le pot de presse dont on s'est servi est représenté figure 10. Il permet d'obtenir des pastilles de 18 mm de diamètre pressées à 30 T cm^{-2}

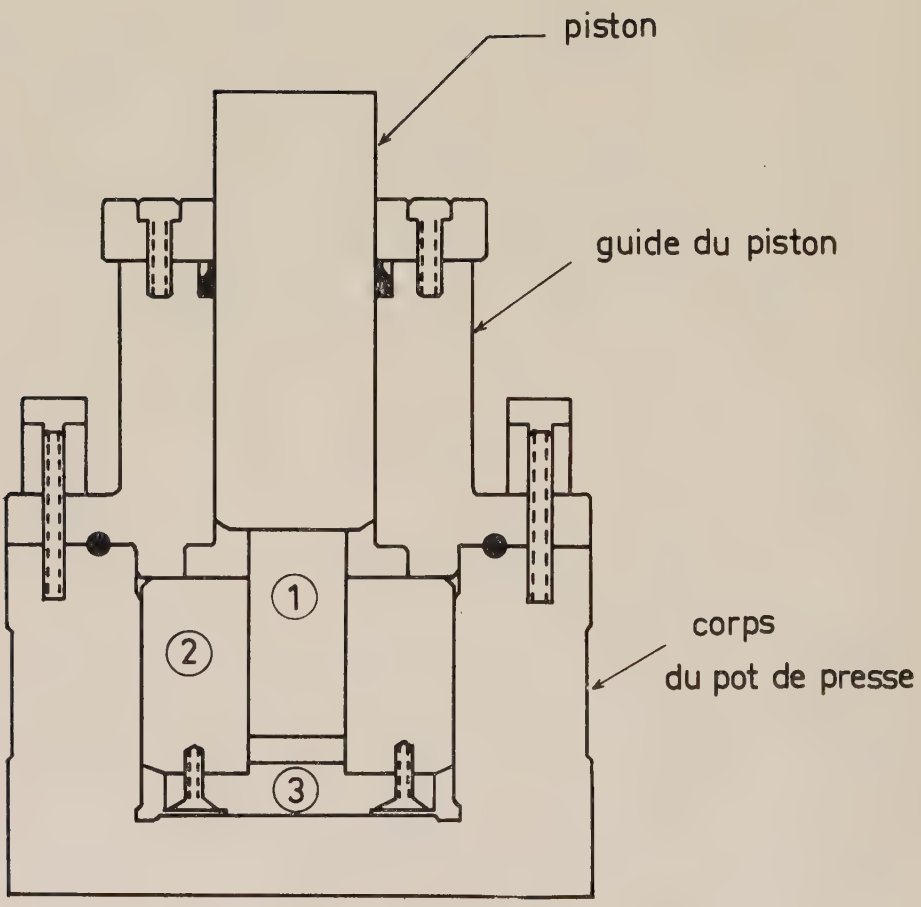


Fig. 10

au maximum. Le dessus du pot qui sert de guide au piston est fixé par deux écrous moletés au corps du pot de presse. Le fond ③ est fixé par deux vis en laiton à la matrice ② dans laquelle coulisse le poinçon ① auquel le piston transmet la force exercée par la presse.

Un embout conique non représenté sur la figure permet de dégazer la poudre que l'on veut pastiller en faisant le vide dans le pot de presse, l'étanchéité étant assurée par deux joints, l'un torique entre le dessus et le corps du pot de presse et l'autre à lèvres entre le piston et le dessus du pot.

Les premiers essais ont été conduits sur 40 mg de catalyseur répartis le plus uniformément possible, un cordon de laine de verre de 0,5 mm de diamètre environ protégeant la jonction matrice-poinçon et permettant par élasticité une homogénéisation du catalyseur en cours de pressage. Des essais à des pressions allant de 4 à 20 T cm^{-2} ne donnant aucun résultat, les pastilles obtenues manifestant une fragilité mécanique telle qu'on ne pouvait les manipuler sans les briser, on a été conduit à mettre au point une nouvelle technique.

On fait d'abord une pastille de bromure de potassium seul que l'on presse à 2 T cm^{-2}, et sur laquelle on répartit aussi uniformément que possible par tamisage environ 30 mg de catalyseur. La pastille est alors pressée à 15 T cm^{-2}. On obtient ainsi des échantillons relativement homogènes et très satisfaisants du point de vue mécanique.

La densité de surface de ces échantillons est de l'ordre de 12 mg cm^{-2} et assure une transmission variant de 15 à 35 % entre 2 et 10 μ.

3. — Appareillage

L'appareillage utilisé est du modèle précédemment décrit. Nous avons employé dans cette étude la cuve du modèle I que l'on a rapidement abandonnée pour la cuve du modèle II.

Le spectrographe est le Perkin Elmer 12C transformé, équipé d'un réseau à 150 traits/mm dont l'angle de miroitement correspond à 4 μ pour l'étude de la région de 3 000 cm^{-1} et d'un réseau de même nombre de traits par mm mais dont l'angle de miroitement correspond à 8 μ pour l'étude de la région de 1 000 cm^{-1}. L'étalonnage du spectrographe est fait par comparaison avec des spectres standards donnés par les tables de l'I. U. P. A. C. (110). On a utilisé comme gaz d'étalonnage le méthane et l'acide chlorhydrique pour la région de 3 000 cm^{-1} et l'ammoniac pour la région de 1 000 cm^{-1}.

Butane sur oxyde de chrome sur alumine

Le butane gazeux possède un ensemble de bandes d'absorption infrarouge caractéristique de sa structure (111) à (113). La région de 3 000 cm^{-1} où se trouvent les bandes les plus intenses dues aux vibrations de valence CH des groupements méthyl et méthylène est particulièrement intéressante pour un test qualitatif d'adsorption. C'est donc par cette région du spectre que nous avons commencé notre étude.

Le butane utilisé est celui fourni par Butagaz sous le nom de « butane de référence » et titre 99 %.

Une fois fixée la quantité de catalyseur déposé sur la pastille de KBr, il reste trois paramètres indépendants pour l'étude de l'adsorption :

a) la température de l'échantillon, soit T^o C,

b) la pression initiale de butane, soit p en torr,

c) le temps de contact, soit t, défini ici par l'intervalle de temps séparant l'admission du butane en présence du catalyseur et le début du pompage primaire amorçant l'évacuation de la cuve.

On se reservira par la suite de ces paramètres qui garderont la même signification.

Le mode opératoire utilisé est le suivant : l'échantillon une fois introduit dans la cuve, celle-ci est mise sous vide primaire, puis sous vide secondaire jusqu'à ce qu'on atteigne un vide meilleur que 10^{-4} torr. Le dégazage de l'échantillon est assuré par un chauffage à 350° C sous ce vide pendant 8 heures. La cuve une fois refroidie, on admet le butane en contact avec le catalyseur sous la pression p, puis on chauffe l'échantillon à la température requise T^o C pendant le temps t. Celui-ci atteint, on arrête le chauffage, et la cuve une fois refroidie, on évacue le butane restant sous vide primaire, puis sous vide secondaire jusqu'à ce qu'on atteigne une pression inférieure à 10^{-4} torr.

On enregistre les spectres infrarouges *in situ*, la cuve étant placée à demeure sur le trajet optique du faisceau infrarouge juste avant la fente d'entrée. Ces spectres sont enregistrés pendant les différentes phases de la manipulation et la caractérisent ainsi parfaitement.

On a fait varier les paramètres de la manière suivante : fixant T et p, on faisait plusieurs essais à t variable, de 30 minutes à 4 heures, cette variation étant en progression géométrique. Puis on se fixait de nouvelles valeurs de T et p, et la même série d'essais était entreprise. Les valeurs de T ont été les suivantes :

25° C 100° C 200° C et 350° C

Quant à la pression initiale de butane, on l'a fait varier de 50 à 650 torr de 200 en 200 torr.

Aucune bande caractéristique n'a pu être observée au cours de ces essais. Mettant en cause la qualité du catalyseur, on a refait quelques essais en utilisant de l'oxyde de chrome sur alumine préparé suivant le mode opératoire décrit par Eischens et Selwood (114) adapté à un catalyseur à 40 % en Cr_2O_3. Cette tentative s'est soldée par un échec.

Nous pensons que l'échec de cette série de manipulations est dû au fait que la quantité de butane adsorbée est trop faible pour être mise en évidence spectroscopiquement ; le rendement de la déshydrogénation catalytique du butane est en effet faible, et on peut considérer de ce fait que A', aire spécifique effective est faible. On n'a pas pu, d'autre part, augmenter de manière sensible la quantité de catalyseur, l'échantillon devenant parfaitement opaque dès que l'on dépasse une densité superficielle de 15 mg cm^{-2}. Cet échec illustre parfaitement l'importance d'un facteur que l'on a envisagé dans la discussion théorique.

Cyclohexane sur oxyde de chrome sur alumine

Le rendement de la déshydrogénation catalytique du cyclohexane étant beaucoup plus élevé que celui du butane, on a pensé qu'il serait plus facile d'observer dans ce cas le spectre infrarouge des espèces de surface formées.

Le cyclohexane utilisé de provenance Merck est distillé avant la manipulation et son spectre infrarouge ne montre aucune impureté décelable.

Les six groupements méthylène du cyclohexane donnent lieu à deux bandes d'absorption intenses dans la région de 3 000 cm^{-1} (111). C'est donc par cette région que nous avons commencé cette étude.

Le mode opératoire est le même que dans le cas du butane, la cuve utilisée étant le modèle II. Les résultats présentés correspondent aux conditions suivantes : température de l'échantillon de 300° C, pression initiale de cyclohexane de 60 torr (soit $p/p_{sat} = 0{,}6$) et temps de contact de 30 minutes. La largeur de fente du spectrographe est de 300 μ, ce qui correspond à une résolution de 475.

La figure 11*a* représente le spectre à vide de l'échantillon ; les deux légères bandes à 2 850 et 2 930 cm^{-1} sont dues à des traces de paraffine utilisée pour fixer les lames de sel sur un plan en verre lors de leur polissage. Les lames seules donnent en effet le même spectre.

La figure 11*b* représente le spectre du cyclohexane adsorbé après une évacuation d'une heure sous 10^{-2} torr. La figure 12*b* le spectre obtenu après 6 heures sous 10^{-4} torr, et la figure 12*a* celui obtenu après une heure d'évacuation sous 10^{-4} torr à 300° C.

Fig. 11

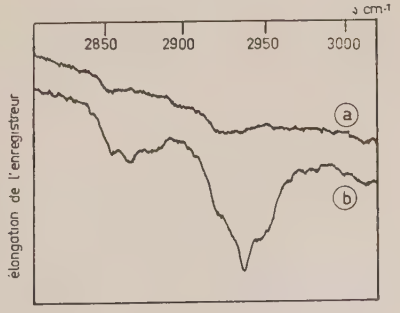


Fig. 12

Les bandes observées sont les suivantes :

a) sous 10^{-2} torr 2 936 cm^{-1}
2 864 cm^{-1}

b) sous 10^{-4} torr 2 936 cm^{-1}
2 853 cm^{-1}

à 1 cm^{-1} près.

Pour interpréter ces spectres, il est intéressant de les comparer à ceux du cyclohexane en phase gazeuse et liquide et à celui du cyclohexène. A cet effet, on a enregistré ces différents spectres avec un spectrographe Perkin Elmer 112 C équipé d'un prisme en fluorure de

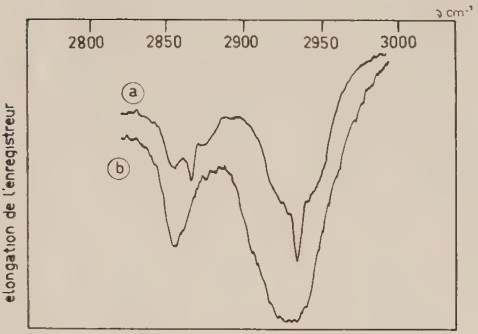


FIG. 13

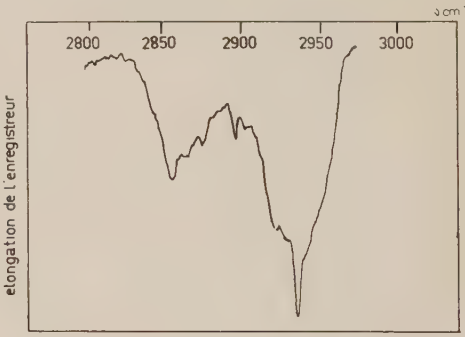


FIG. 14

lithium. La figure 13*a* représente le spectre du cyclohexane gaz sous 0,3 torr et un parcours de 8 cm ; la figure 13*b*, celui du cyclohexane liquide sous une épaisseur de 10 μ. La figure 14, elle, représente le spectre du cyclohexène sous 1,5 torr avec un parcours de 8 cm.

Les bandes du cyclohexane gaz sont les suivantes :

a) vibration de valence asymétrique 2 931 cm^{-1}

b) vibration de valence symétrique { 2 870 cm^{-1} ; 2 863 cm^{-1} ; 2 853 cm^{-1}

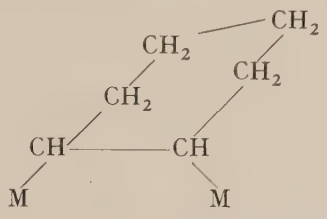
à 1 cm^{-1} près, la résolution étant la même que précédemment.

En phase liquide, seules subsistent la bande de 2 931 cm^{-1} et celle de 2 853 cm^{-1}.

Quant au cyclohexène, outre une bande intense à 2 932 cm^{-1}, il possède une bande moins intense au même nombre d'ondes que le cyclohexane à 2 853 cm^{-1}.

La comparaison de ces spectres avec ceux obtenus pour l'état adsorbé permet de mettre en évidence un déplacement de fréquence de 5 à 1 cm^{-1} respectivement pour la vibration de valence asymétrique et symétrique des groupements méthylènes, et également la prédominance de la bande à 2 853 cm^{-1} caractéristique de l'état liquide et du cyclohexène.

On peut donc conclure soit à une adsorption physique, soit à une chimisorption suivant le schéma suivant :



Si l'on admet ce modèle, on devrait observer une bande caractéristique de la vibration de valence CH tertiaire vers 2 890 cm^{-1}, mais cette bande est peu intense du fait de son faible coefficient d'extinction moléculaire.

Pour tenter de lever cette indétermination, on a fait dans la région de 1 100 à 900 cm^{-1} un essai dans les mêmes conditions expérimentales. Le cyclohexane possède en effet, dans ce domaine spectral deux bandes caractéristiques du cycle. On peut espérer, s'il y a chimisorption suivant le schéma proposé plus haut, une modification très sensible du cycle carboné, et par là même, un changement radical de l'aspect du spectre dans cette région. Par malheur, ces bandes dont le coefficient d'extinction est faible sont très peu intenses, et on n'a pas pu les observer.

2. — ÉTUDE DU N-PROPANOL, DU N-BUTANOL ET DU N-PENTANOL ADSORBÉS PAR L'ALUMINE

Partie expérimentale

1. — Description des alumines utilisées

On s'est servi de différentes sortes d'alumine dans ce travail, et nous allons les décrire brièvement en indiquant leurs principales propriétés. Par la suite, on les désignera sous le nom d'alumine I, II ou III, ces dénominations se rapportant aux descriptions qui suivent.

— Alumine I.

Il s'agit d'une alumine gamma de chez Buehler dont la dimension des grains est de 0,05 μ. Sa surface spécifique, mesurée par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller est de 98 m^2/g avec un volume de pores de 0,205 cm^3/g et un rayon moyen de pores de 42 Å.

Le diagramme de rayons X de cette alumine montre la présence de zones amorphes importantes et les distances inter-réticulaires que l'on peut déterminer ne sont pas en bon accord avec celles données par Pascal (115). Une étude thermogravimétrique de cette alumine montre une perte de 1 % environ entre la température ambiante et 950° C que l'on peut attribuer à de l'eau adsorbée. D'autre part, un diagramme de rayons X effectué sur un échantillon traité à 250° C ne montre aucune modification par rapport à celui obtenu pour le produit de départ. Ceci nous pousse à penser que l'alumine gamma de chez Buehler a déjà subi un traitement thermique allant peut-être jusqu'à une calcination.

— Alumine II.

C'est une alumine alpha de chez Buehler, dont les grains ont une dimension moyenne de 0,5 μ. Sa surface spécifique, déterminée également par la méthode B. E. T., est beaucoup plus faible que celle de l'alumine gamma puisqu'elle n'est que de 28 m^2/g. Le volume de pores est de 0,089 cm^3/g et leur rayon moyen de 64 Å.

Les distances interréticulaires déterminées à partir du diagramme de rayons X sont identiques à celles données par Pascal (116).

— Alumine III.

Nous avons enfin préparé un gel d'alumine en suivant le mode opératoire décrit par Plank (117) : précipitation de Al^{3+} par l'ammoniaque diluée, suivie de plusieurs rinçages du précipité par une solution très diluée d'ammoniaque, puis par de l'eau distillée. Après séchage à l'étuve plusieurs heures à 150° C, on calcine le produit obtenu une nuit à 550° C.

La quantité de gel préparée était trop faible pour pouvoir faire une mesure de surface spécifique. Le diagramme de rayons X montre la présence de zones amorphes très importantes, et on a mis en évidence l'évolution de ce gel vers une structure plus cristallisée avec la température : le diagramme obtenu pour le gel calciné à 950° C est identique à celui de l'alumine alpha.

L'étude thermogravimétrique de ce gel a permis de mettre en évidence une perte de 23 % entre la température ambiante et 500° C, qui est vraisemblablement due à la désorption d'eau physiquement adsorbée et à des pertes d'eau de constitution.

2. — Préparation des échantillons

Les essais de pastillage que nous avons faits sur ces différentes alumines se sont soldés par des échecs, sauf pour l'alumine III. Nous n'avons pas voulu utiliser la technique du pastillage, en deux étapes, mise au point dans le cas de l'oxyde de chrome sur alumine, afin d'éviter toute influence du bromure de potassium — au caractère ionique très marqué — sur l'adsorption des alcools.

Nous avons utilisé une technique mise au point par Greenler (105) et qui donne d'excellents résultats. Elle consiste à projeter au moyen d'un vaporisateur une suspension aqueuse d'alumine sur une plaquette de fluorine, de 16 mm de diamètre et 4 mm d'épaisseur dans notre cas, légèrement chauffée vers 60° C. Après séchage à l'étuve à 150° C pendant une heure, on obtient un échantillon extrêmement maniable et d'une remarquable tenue mécanique.

Les échantillons utilisés dans ce travail correspondent à une densité superficielle de 3,5 mg/cm^2 environ, la quantité d'alumine projetée étant de 6 à 8 mg.

Cette méthode de préparation des échantillons présente l'avantage d'une grande simplicité, mais a l'inconvénient de mettre en contact l'alumine avec de l'eau à l'état liquide d'abord, pendant la projection, puis à l'état vapeur pendant le séchage à l'étuve. On peut penser que le traitement de dégazage qui précède toute manipulation aura pour effet d'éliminer l'eau absorbée au cours de la préparation de l'échantillon, mais nous pensons quant à nous, que cette élimination n'est pas com-

plète et que l'eau résiduelle modifie les propriétés adsorptives de l'alumine. Cette idée a été suggérée par l'observation de certains phénomènes que nous décrirons par la suite.

3. — Appareillage

Nous nous sommes servis pour ce travail de l'ensemble à vide moléculaire en verre pyrex soudé car les alcools ont à température ordinaire une tension de vapeur faible. Le bâti de remplissage est également en verre pyrex.

La cuve utilisée est du modèle III, et le spectrographe le Perkin Elmer 12C transformé, équipé des mêmes réseaux que pour l'étude précédente. L'étalonnage en a été fait par comparaison avec les spectres standards donnés par les tables de l'I. U. P. A. C. (110). Les gaz utilisés pour cet étalonnage ont été le méthane et l'acide chlorhydrique dans la région de 3 000 cm^{-1}, la vapeur d'eau atmosphérique dans la région de 1 300 à 1 700 cm^{-1} et enfin l'ammoniac dans la région de 1 100 cm^{-1}.

Pour l'étude de la région de 1 300 à 1 700 cm^{-1}, où se trouvent des bandes d'absorption de l'eau atmosphérique, le spectrographe muni de son couvercle étanche était balayé par un courant d'air sec, obtenu en faisant passer l'air ambiant dans trois dessécheurs remplis d'Activalum de la Société Electrométallurgique d'Ugine. On arrive ainsi à éliminer presque complètement la vapeur d'eau à l'intérieur du spectrographe, et le peu d'absorption due au parcours que le rayonnement effectue en dehors du spectrographe — quelques cm — n'influe guère sur l'aspect des spectres.

Adsorption du n-propanol par l'alumine

Quelques études ont déjà été consacrées à l'adsorption du méthanol, de l'éthanol et de l'isopropanol par l'alumine : Greenler (105) a mis en évidence différentes espèces de surface suivant la température à laquelle s'effectue l'adsorption, tandis que Uvarov (31), qui a étudié un domaine plus restreint de température, n'a observé qu'un seul type d'espèce de surface.

Il nous a semblé intéressant d'étendre ces travaux à des alcools à plus grand nombre d'atomes de carbone, tels que le n-propanol, le n-butanol et le n-pentanol.

Le n-propanol utilisé est de provenance Merck, et est distillé, après séchage sur perchlorate de magnésium, sur l'alcoolate de magnésium correspondant et sous courant d'azote *R*.

Nous scinderons cette étude en trois parties, chacune consacrée à une région spectrale déterminée. Le mode opératoire suivi lors des manipulations est le même que celui décrit dans le cas du cyclohexane,

sauf pour le temps de dégazage qui a été ramené à 4 heures, car on n'a observé aucune différence entre les résultats obtenus après 8 heures et 4 heures de dégazage à 250° C. On appellera encore ici T° C la température à laquelle s'effectue l'adsorption, p la pression initiale de l'adsorbat et t le temps de contact.

A. — Région de 3 000 cm^{-1}

Le n-propanol possède dans cette région un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements méthyle et méthylène (115). On s'est donc d'abord intéressé à cette région spectrale dont l'étude est susceptible de fournir un test qualitatif d'adsorption.

Aucune bande d'absorption infrarouge n'est observée pour une température inférieure à 190° C quel que soit le temps de contact. Au-dessus de ce seuil, on voit apparaître un certain nombre de bandes faibles dont l'attribution est faisable, mais dont on ne peut déterminer la fréquence qu'avec une précision médiocre. Il n'est également pas possible de suivre la variation de ces bandes en fonction des divers paramètres avec suffisamment de précision, leur intensité étant trop faible.

La figure 15*a* représente le spectre d'un échantillon d'alumine I après 4 heures de dégazage à 250° C sous un vide meilleur que 10^{-4} torr, et la figure 15*b* le spectre obtenu après trois heures d'évacuation sous 10^{-4} torr de la cuve, le n-propanol ayant été adsorbé sous les conditions suivantes : temps de contact : 40 minutes, température : 250° C et pression initiale égale à la tension de vapeur du liquide à température ambiante ($p/p_{sat} = 1$). La fente du spectrographe est de 400 μ, ce qui correspond à une résolution de 356.

Les bandes observées sont les suivantes :

2 970 cm^{-1}
2 927 cm^{-1}
2 885 cm^{-1}
2 842 cm^{-1}

la précision étant de $\pm$ 5 cm^{-1}. La première et la troisième bandes sont dues au groupement méthyle et les deux autres aux groupements méthylènes (111) (118). La comparaison de ce spectre avec celui du n-propanol à l'état liquide, qui est représenté figure 16 pour une épaisseur de 6 μ, ne fournit guère de renseignements intéressants, si ce n'est que l'intensité des bandes dues aux groupements méthylènes est plus forte dans le cas du n-propanol liquide que pour le n-propanol adsorbé. La comparaison des fréquences met aussi en évidence des déplacements des bandes, mais on n'attribue que peu de valeur à ce résultat, vu la mauvaise précision des mesures. Nous donnons quand même les fréquences du n-propanol d'après le spectre obtenu :

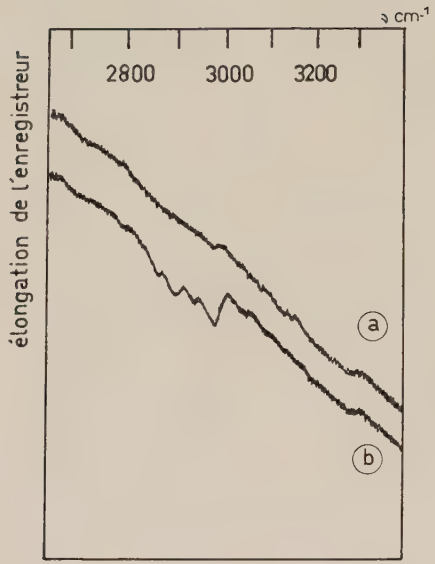


FIG. 15

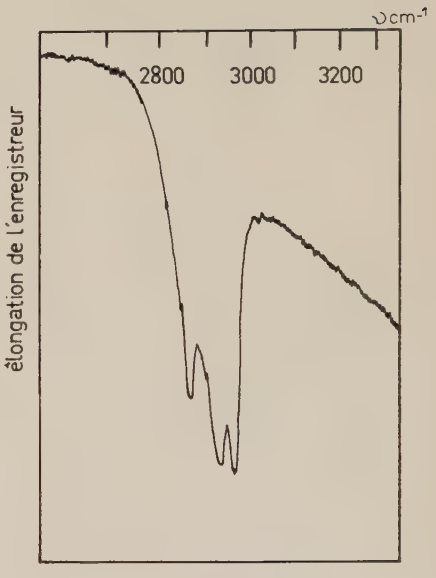


FIG. 16

2 965 cm^{-1}
2 935 cm^{-1}
2 875 cm^{-1}

la précision étant toujours de $\pm$ 5 cm^{-1}.

L'étude de cette région spectrale ne donne que très peu de renseignements sur la structure de l'espèce de surface du n-propanol adsorbé, si ce n'est une baisse d'intensité des bandes correspondant aux groupements méthylènes.

B. — Région de 1 300 à 1 700 cm^{-1}

Nous avons déjà signalé que GREENLER avait observé, dans le cas du méthanol et de l'éthanol, différentes sortes d'espèces de surface suivant la température à laquelle s'effectuait l'adsorption. Il a notamment mis en évidence, au-dessus d'un certain seuil, des espèces de surface dont le spectre infrarouge est semblable à celui du méthanoate et de l'éthanoate d'aluminium. Nous avons voulu voir si le n-propanol donnait lieu au même phénomène.

C'est effectivement le cas, et nous avons observé pour des températures supérieures à 190° C un spectre infrarouge du n-propanol chimisorbé semblable à celui d'un ion carboxylate (119).

L'intensité des bandes dépend fortement de la température à laquelle s'effectue la chimisorption et de la durée du contact ; la pression initiale semble n'avoir aucun effet. Les figures 17 à 20 représentent les spectres obtenus pour des temps de contact de 10, 20, 40 et 80 minutes respectivement, la température étant de 250° C et la pression initiale égale à la tension de vapeur du n-propanol à la température ambiante ($p/p_{sat} = 1$). Dans ces figures, *a* est le spectre de l'échantillon d'alumine I après 4 heures de dégazage sous un vide meilleur que 10^{-4} torr à 250° C et *b* le spectre de n-propanol chimisorbé après évacuation de la cuve pendant 3 heures sous 10^{-4} torr. On a utilisé une largeur de fente du spectrographe de 350 μ ce qui correspond à une résolution de 880.

Les bandes d'absorption étant mieux définies dans le cas d'un contact de 80 minutes, nous donnerons les fréquences observées pour cet essai. Elles sont les suivantes :

1 570 cm^{-1}
1 475 cm^{-1}
1 445 cm^{-1}
1 380 cm^{-1}
1 305 cm^{-1}

à 5 cm^{-1} près.

De ces bandes, les plus intenses sont celles de 1 570 et 1 475 cm^{-1} qui sont les premières à apparaître lors des essais de moindre durée.

La bande à 1 570 cm^{-1} est certainement due au groupement COO^-. Les travaux de Lecomte, Duval et Douville (120) à (122), et ceux plus récents de Chapman (123) et Lakshmanan (124) ont montré que les sels ionisés d'acides carboxyliques possèdent deux bandes d'absorption infrarouge caractéristiques entre 1 610 et 1 550 cm^{-1} et entre 1 400 et 1 300 cm^{-1}. Cette dernière se trouvant dans une région du spectre encombrée par les bandes du squelette hydrocarboné, et étant plus faible possède moins de valeur caractéristique.

Greenler attribue la bande observée à 1 466 cm^{-1} dans le cas de l'éthanol chimisorbé à la vibration de valence symétrique de COO^-. Nous sommes tentés de faire de même dans le cas du n-propanol, d'autant plus que le spectre du propanoate de sodium présente une bande au même endroit (125).

Les trois autres bandes sont dues certainement aux groupements méthyle et méthylène (1 445 à 1 380 cm^{-1}) et au squelette hydrocarboné (1 305 cm^{-1}).

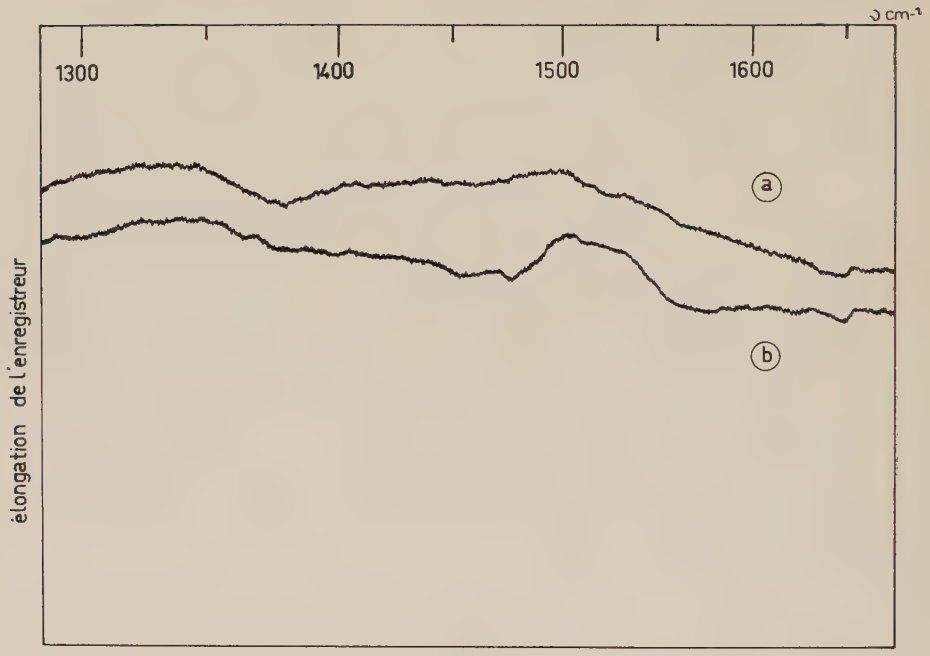

ν cm⁻¹
1300
1400
1500
1600
a
b
élongation de l'enregistreur

FIG. 17

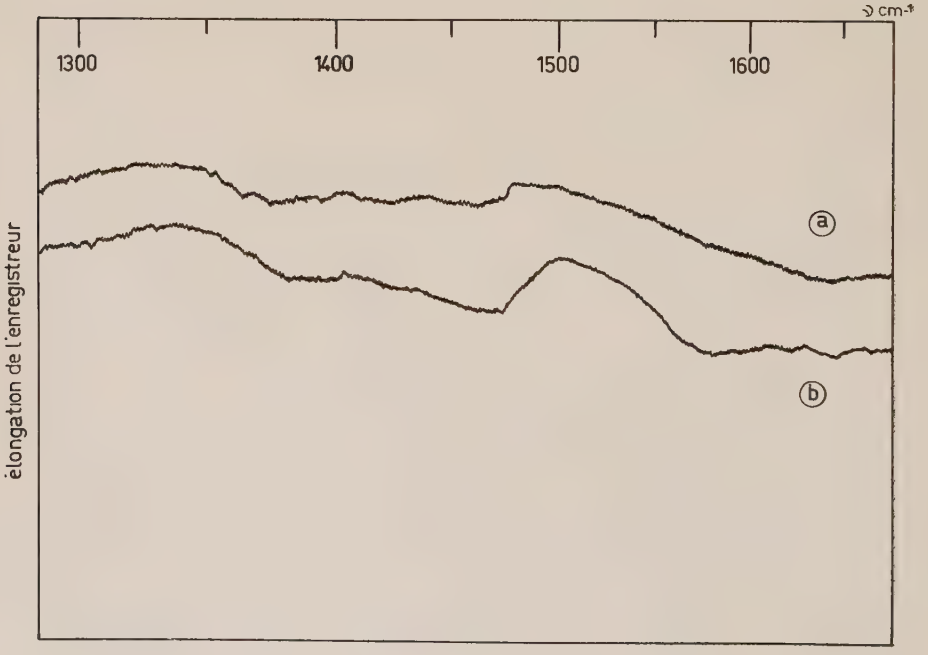

ν cm⁻¹
1300
1400
1500
1600
a
b
élongation de l'enregistreur

FIG. 18

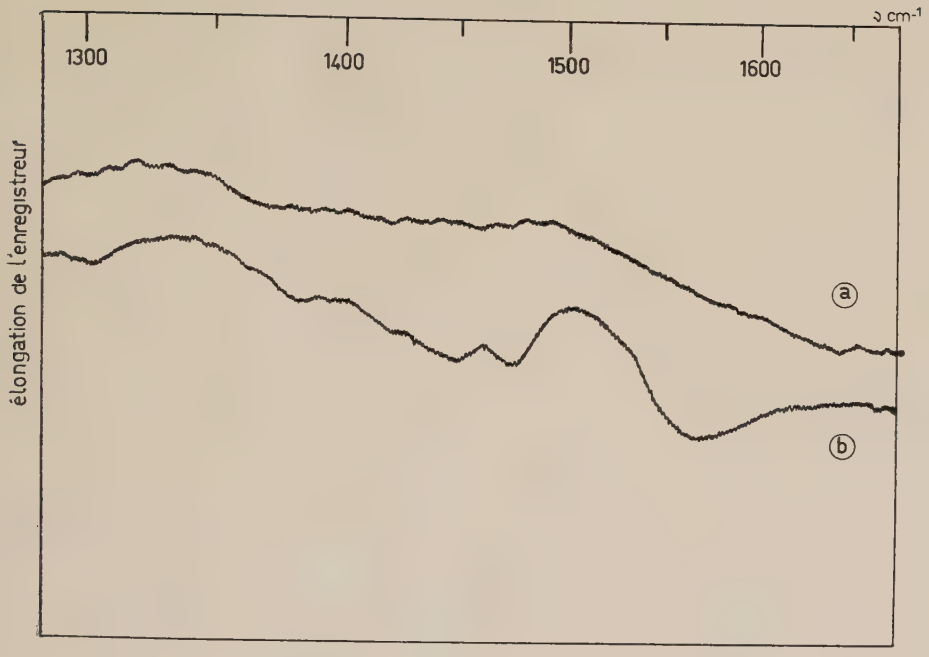

ν cm-1
1300
1400
1500
1600
élongation de l'enregistreur
a
b

FIG. 19

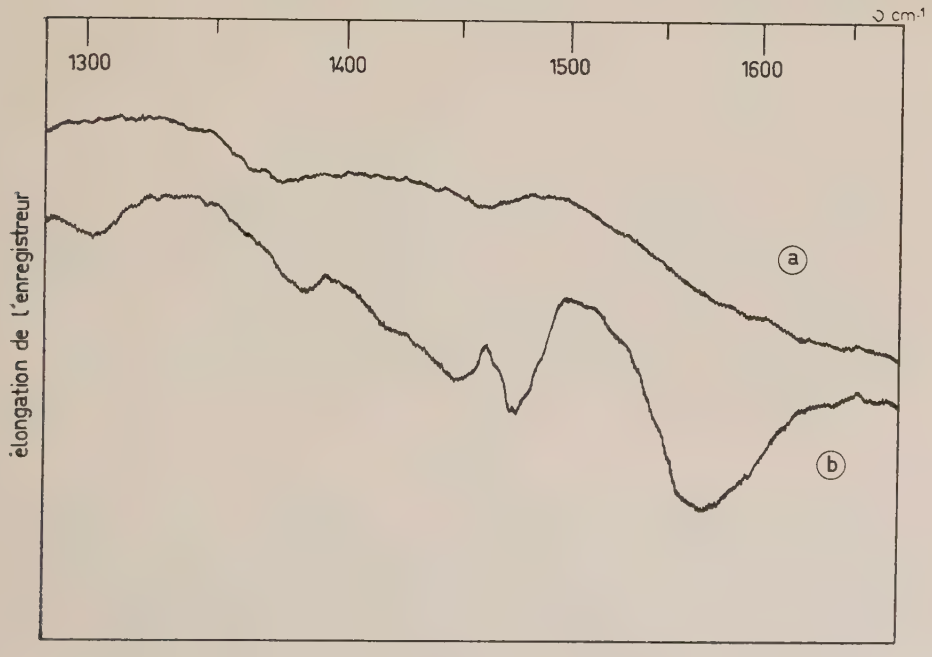

ν cm-1
1300
1400
1500
1600
élongation de l'enregistreur
a
b

FIG. 20

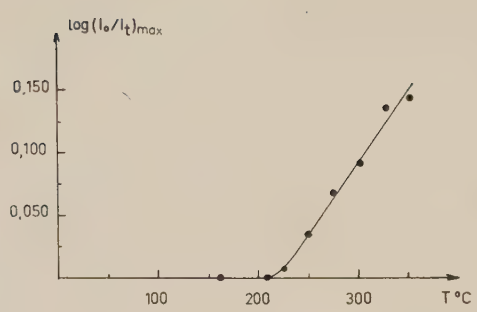


Fig. 21

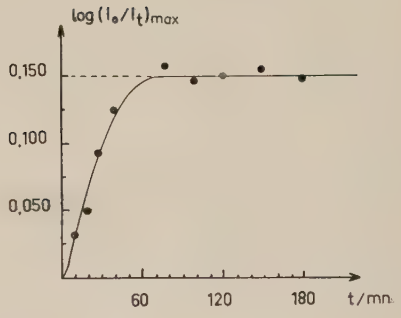


Fig. 22

— Influence de la température.

Pour un temps de contact donné, on s'aperçoit que l'intensité de la bande à 1 570 cm^{-1} augmente avec la température. La figure 21 représente les variations de $\log(I_0/I_t)_{max}$ en fonction de la température pour un temps de contact de 20 minutes. Notre appareillage ne nous permettant pas d'effectuer d'expériences à une température supérieure à 350° C, on peut simplement dire que la quantité de n-propanol chimisorbé sous forme de propanoate est proportionnelle à la température.

— Influence du temps de contact.

On peut condenser les résultats représentés par les figures 17 à 20 et ceux d'autres manipulations en traçant la variation de $\log (I_0/I_t)_{max}$ pour la bande à 1 570 cm^{-1} en fonction du temps de contact. On remarque qu'au-dessus de 80 minutes les points se placent sur une droite parallèle à l'axe des abscisses, ce qui signifie une saturation des sites responsables de la chimisorption (fig. 22).

Il nous a paru également intéressant de tracer en fonction de la température et du temps de contact les variations de

$$\mathcal{A} = \int \log (I_0/I_t)\, d\sigma$$

l'intégration étant étendue à la bande de 1 570 cm^{-1}. En effet, comme l'a montré l'école de Thompson (126) (127) la mesure de l'aire est plus précise que celle de $\log (I_0/I_t)_{max}$, et le résultat obtenu sera utilisable si l'on désire faire une mesure quantitative. On appellera intensité intégrée

$$\mathcal{B} = \frac{1}{cl} \int \log (I_0/I_t)\, d\sigma$$

qui tendra vers $\mathcal{C}$ pour $c \to 0$.

Ces variations sont représentées figure 23 et figure 24.

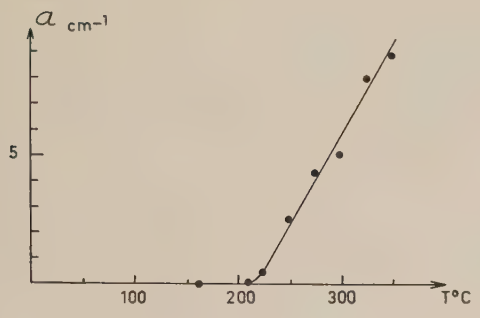


FIG. 23

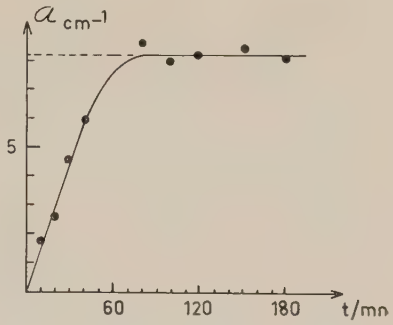


FIG. 24

A partir des valeurs obtenues pour $\log (I_0/I_t)_{max}$ et $\mathcal{A}$ dans le cas de la saturation de la surface de l'aluminium I par le n-propanol adsorbé sous forme d'ion carboxylate pour une température de 250° C, nous avons tenté de calculer le nombre de sites correspondant à ce type d'adsorption, par unité de masse. Connaissant d'autre part la surface spécifique de l'alumine I, et fixant une valeur arbitraire (*) pour la surface de contact S_M, on pourra définir un rapport K qui donnera un ordre de grandeur du recouvrement de la surface par les molécules adsorbées.

Nous disons ordre de grandeur car vu l'arbitraire du choix de S_M, et le peu de précision des mesures de $\log (I_0/I_t)_{max}$ et de $\mathcal{A}$ (de l'ordre de 10 %), nous ne prétendons pas faire un calcul précis.

On trouve facilement que N_g, nombre de molécules adsorbées par gramme d'adsorbant, est égal à

$$Ng = \frac{\mathcal{A}}{\mathcal{C}} \cdot \frac{\mathcal{N}}{P}$$

où $\mathcal{N}$ est le nombre d'Avogadro et les autres symboles ont la même signification que dans ce qui précède.

(*) En ce sens qu'il est impossible de la déterminer exactement. Nous avons pris une valeur calculée à partir des distances interatomiques et des angles des liaisons de l'acide acétique (131).

Si la totalité de la surface était recouverte

$$N_g^0 = A/S_M ,$$

d'où

$$K = \frac{N_g}{N_g^0} = \frac{\mathcal{A}\mathcal{N}S_M}{CPA} .$$

Nous avons utilisé la valeur donnée par FLETT (128) pour le propanoate de sodium, qui a l'avantage d'être déterminé à partir de mesures sur le sel pastillé avec du bromure de potassium ; cette manière d'opérer se rapproche de nos conditions expérimentales, puisque, dans les deux cas, on considère le corps étudié comme un soluté, le bromure de potassium ou l'alumine jouant le rôle de solvant.

On trouve ainsi :

$$K = \frac{3{,}29.10^{19}}{16{,}8.10^{20}} = 20{,}2.10^{-3} .$$

Il est également intéressant, à partir de la valeur de N_g, de faire une estimation du nombre d'atomes de la surface participant à la réaction. Nous admettrons que l'alumine gamma possède la densité de l'alumine alpha, et la même structure cristalline. On admet également que s'il y a N atomes par cm^3, il y en aura $N^{2/3}$ par cm^2 de la surface. Ces postulats sont arbitraires, mais sont également le seul moyen de mener à bien une telle estimation.

Dans ces conditions, on trouve que le nombre d'atomes de surface par gramme d'alumine est

$$N'_g = \left(\frac{5\,\mathcal{N}\,3{,}97}{101{,}94}\right)^{2/3} \cdot A$$

$\mathcal{N}$ étant le nombre d'Avogadro et A la surface spécifique. On trouve alors pour nos échantillons de surface spécifique 98 m^2g^{-1}.

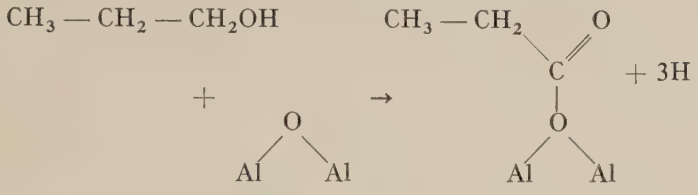
$$N'_g = 234.10^{19} .$$

En comparant avec la valeur N_g précédemment déterminée, on voit que 1 atome de la surface de l'adsorbant sur 140 participe à la réaction.

— STRUCTURE DE L'ESPÈCE DE SURFACE.

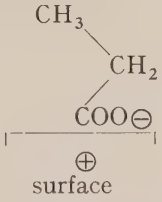
Le spectre infrarouge permet d'affirmer la présence d'un groupement COO^-. On a donc de fortes présomptions de penser que l'espèce de surface formée est un propanoate d'aluminium. Ceci est corroboré par le fait que dans la région de 3 000 cm^{-1}, on a remarqué pour une température de 250° C une diminution notable de l'intensité de la bande attribuée au groupement méthylène.

La réaction de surface serait alors la suivante :



Néanmoins ceci n'est guère satisfaisant pour l'esprit, car nous avons remarqué que de l'alumine laissée en contact avec de l'eau possède un pouvoir « oxydant » plus fort, qui se traduit par une augmentation notable de l'intensité de la bande à 1 570 cm^{-1}. Le rôle de l'eau semble donc primordial, mais nous n'avons pas réussi à en éclaircir le mécanisme. L'hypothèse d'une oxydation par de l'oxygène préadsorbé est mise en échec par l'expérience, car nous n'avons remarqué aucune modification du spectre de l'espèce de surface lorsque l'alumine I est traitée soit par de l'oxygène à 300° C — ce qui devrait augmenter son pouvoir « oxydant » — ou par de l'hydrogène à la même température — ce qui devrait l'inhiber.

La formule employée plus haut pour l'espèce de surface nous semble également trop précise, vis-à-vis des conclusions que l'on peut tirer de son spectre infrarouge. Elle suppose en effet une liaison entre le carbone et un oxygène de l'alumine, ce qui n'est pas du tout prouvé, et nous préférerons l'écrire :



C. — Région de 1 000 cm^{-1}

Ce domaine spectral est celui de la vibration de valence C–O des alcools primaires (111) (123), et son étude nous a semblé intéressante, d'une part pour corroborer les résultats obtenus dans la région de 1 300 à 1 700 cm^{-1} — la formation d'ions carboxylates entraînant la disparition de la liaison C–O alcoolique — et d'autre part pour essayer de mettre en évidence l'absorption physique éventuelle des alcools sur l'alumine.

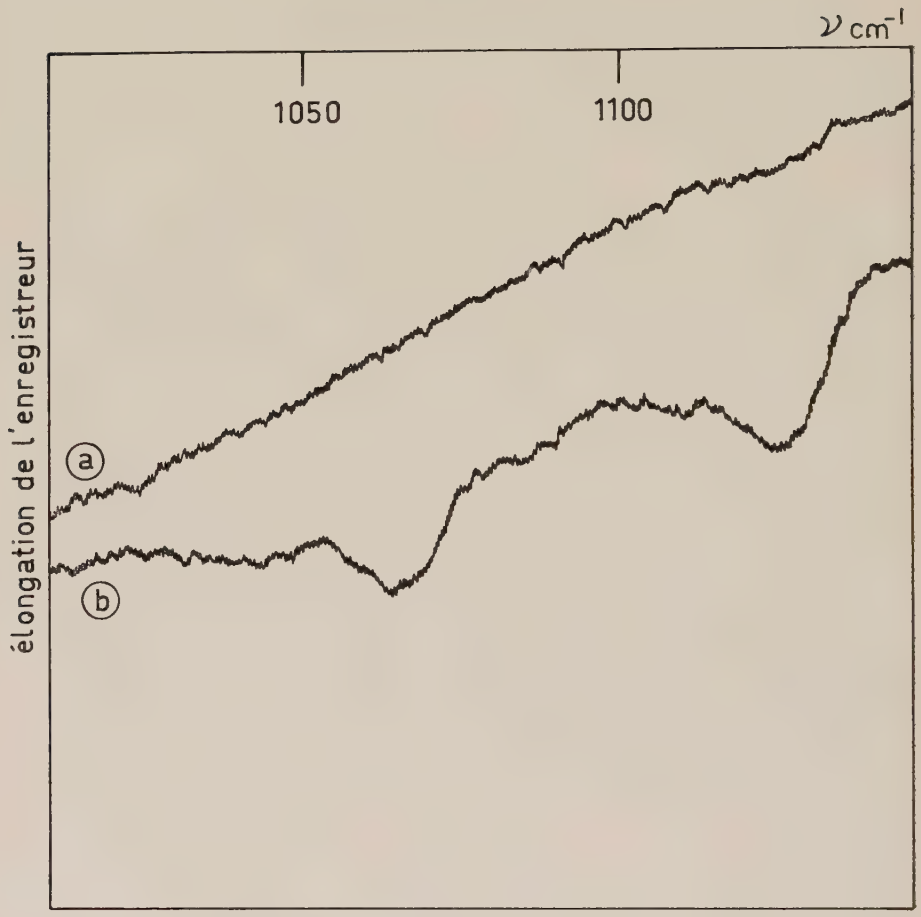


Fig. 25

On a utilisé pour ces essais l'alumine I pour laquelle on n'a obtenu aucun résultat, et l'alumine III. Dans ce cas, on observe pour un temps de contact très long, de l'ordre de 12 heures minimum, et à la température ambiante seulement, deux bandes à 1 063 et 1 132 cm^{-1}, p/p_{sat} étant compris entre 0,5 et 1. La figure 25 représente le spectre obtenu dans ces conditions avec une résolution de 1 050.

La première bande est facilement attribuable à la vibration de valence C — O du n-propanol (118), mais l'attribution de la seconde pose quelques problèmes. Elle correspond à la vibration de valence C — O d'un éther, et il faudrait admettre la déshydratation de l'alcool en éther à température ambiante pour expliquer sa présence.

Dans la mesure où l'on se limite à la bande de 1 063 cm^{-1} on peut dire qu'à température ambiante, l'alumine III adsorbe le propanol physiquement. Le fait que l'on n'observe pas de bandes pour la région de 3 000 cm^{-1} dans le cas de l'alumine III et du n-propanol à température ambiante avec un temps de contact long n'est pas incompatible avec ce qui précède, car ce gel, comme on l'a vu, est très chargé en eau, et il absorbe fortement le rayonnement infrarouge dans cette région, ce qui rend difficile l'observation des bandes correspondant aux vibrations de valence C — H du groupement méthyle et des groupements méthylènes du n-propanol.

Adsorption du n-butanol par l'alumine

L'alcool utilisé de provenance Merck, était distillé sur magnésium et sous courant d'azote *R* avant les manipulations. Les résultats obtenus sont peu différents de ceux obtenus pour le n-propanol.

A. — Région de 3 000 cm^{-1}

La figure 26*a* représente le spectre à vide de l'échantillon après dégazage, dont les conditions sont les mêmes que précédemment. La figure 26*b*, le spectre obtenu après un contact de 20 minutes à 250° C, la pression étant égale à la tension de vapeur du n-butanol à la température ambiante et la résolution identique à celle employée dans l'étude parallèle du n-propanol.

Les bandes observées sont les suivantes :

2 972 cm^{-1}
2 930 cm^{-1} .

On distingue également dans la région de 2 850 à 2 900 cm^{-1} deux bandes très faibles dont la détermination ne peut être faite, la précision des résultats précédents étant de 5 cm^{-1}.

La comparaison de ces bandes avec le spectre du n-butanol en phase liquide représenté figure 27 montre une grande ressemblance, et on peut facilement attribuer les bandes observées aux vibrations de valence C — H antisymétrique des groupements méthyle et méthylène.

L'étude de cette région, comme dans le cas du n-propanol, ne fournit guère de renseignements intéressants sur la structure de l'espèce de surface formée. Aussi, nous nous sommes intéressés à la région de 1 300 à 1 700 cm^{-1}, dans le même but que lors de l'étude précédente.

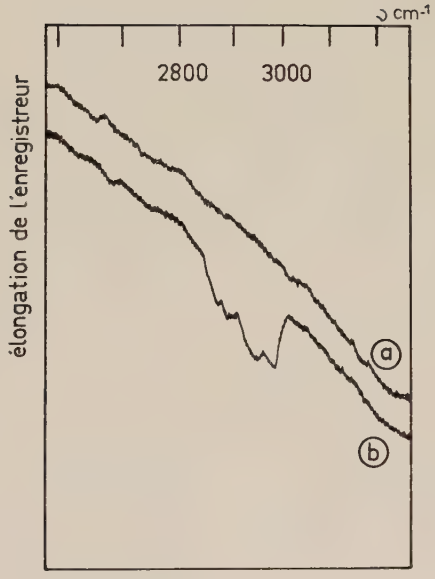


FIG. 26

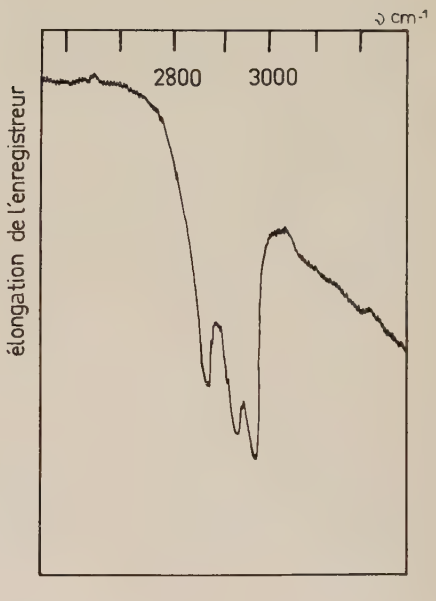


FIG. 27

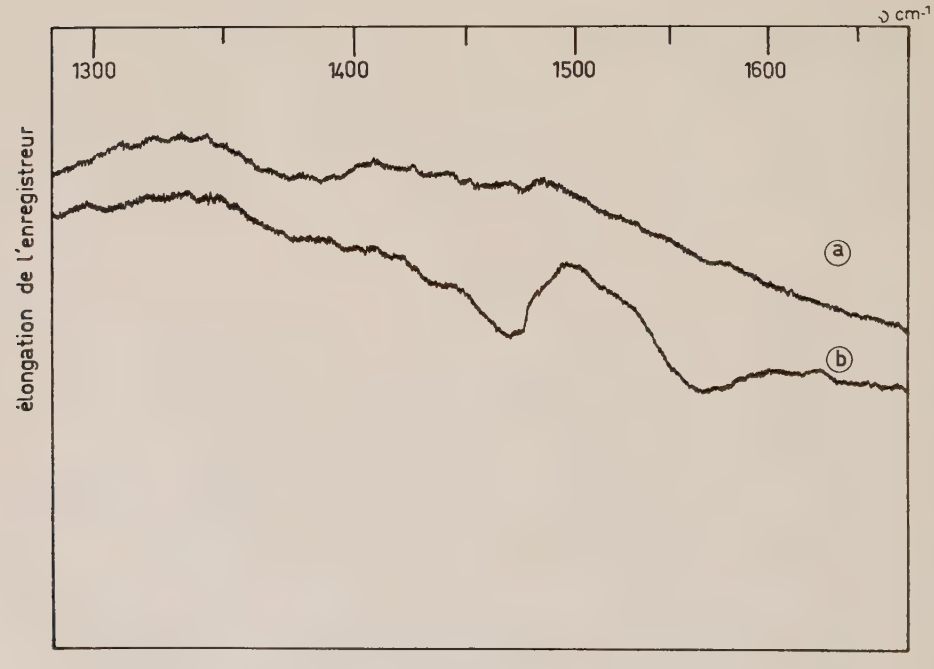
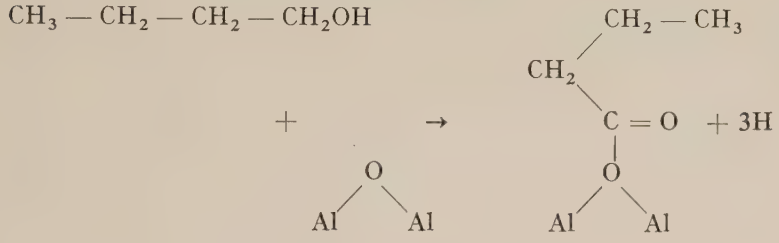


FIG. 28

B. — Région de 1 300 à 1 700 cm^{-1}

Nous avons représenté figure 28 le spectre obtenu dans les mêmes conditions expérimentales que pour la figure 26*b*, la fente du spectrographe étant de 400 μ. Deux bandes sont facilement observables à 1 565 et 1 480 cm^{-1}. Le même raisonnement que celui que nous avons tenu pour le n-propanol nous conduit à attribuer ces bandes au groupement COO^-, ce qui implique la réaction de surface suivante :



Ce phénomène ne s'observe que pour une température de contact supérieure à 210° C et dans le cas de l'alumine *I*.

L'étude de la variation de l'intensité de la bande de 1 565 cm^{-1} en fonction de la température et du temps de contact, faite ici qualitativement du fait de sa faible intensité, qui ne permet pas de mesures précises, conduit aux mêmes résultats que pour le n-propanol.

C. — Région de 1 000 cm^{-1}

Contrairement au n-propanol, le n-butanol ne donne aucune bande dans cette région dans les mêmes conditions expérimentales. Aucune explication satisfaisante de ce phénomène n'a pu être trouvée.

Adsorption du n-pentanol par l'alumine

Le n-pentanol manifeste les mêmes tendances que les deux alcools précédents à une « oxydation », le seuil de température étant ici de 235° C. Peu de manipulations ont été faites sur ce corps qui, d'origine Merck subissait le même traitement préalable que le n-propanol et le n-butanol, dont on n'a pu mettre en évidence de bandes dans la région de 3 000 cm^{-1} et dans celle de 1 000 cm^{-1}.

La figure 29 représente le spectre obtenu pour un temps de contact de 40 minutes à une température de 300° C, la pression étant égale à la tension de vapeur à température ambiante. Les deux bandes observées à 1 570 et 1 475 cm^{-1} sont beaucoup moins intenses que celles des figures 17 à 20, et même que celles de la figure 28*b*.

On les a attribuées également à la formation d'un ion carboxylate.

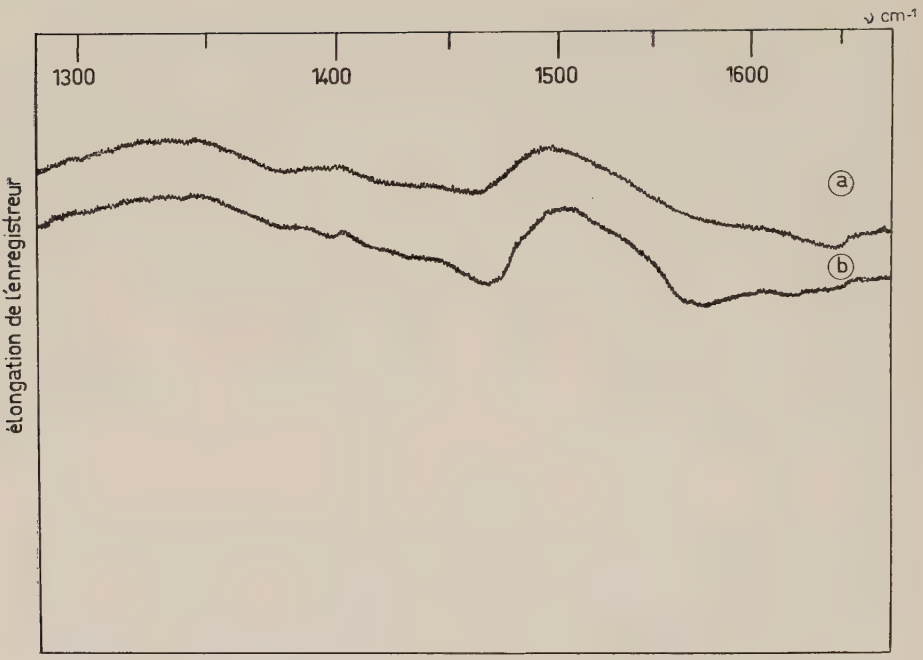


Fig. 29

3. — ÉTUDE DES SITES ACIDES DE L'ALUMINE GAMMA

De nombreuses études ont montré l'existence à la surface de l'alumine γ de sites acides de Lewis (29) à (32). Nous avons voulu néanmoins vérifier l'absence de sites de Bronsted à la surface de l'alumine I que nous avons utilisée dans l'étude de l'adsorption des alcools. Pour cela, l'adsorbat choisi a été la pyridine, dont le travail récent de Basila (33) sur la silice-alumine a montré l'intérêt dans ce genre de détermination. On peut s'attendre, en effet, à observer dans le cas de sites acides protoniques, une bande de vibration due à NH^+ qui se trouve vers 3 260 cm^{-1} (129).

— Partie expérimentale.

L'alumine I est dégazée dans les mêmes conditions que pour les études précédentes. On a utilisé également pour ces essais la cuve modèle III et l'appareillage décrit dans la deuxième partie de ce travail. Le spectrographe était équipé du réseau 150 traits/mm dont l'angle de miroitement correspond à 4 et son étalonnage fait par comparaison avec

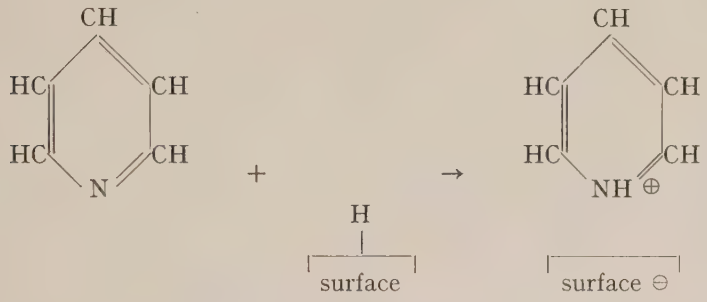
le spectre de l'ammoniac (130). La pyridine de provenance Merck était utilisée telle quelle (qualité pour chromatographie). Sa pureté est en effet de 99,6 %.

Les essais effectués correspondent à un temps de contact de 60 minutes à 150° C, la pression étant de 20 torr, suivi d'une évacuation sous un vide de 10^{-4} torr à 150° C pendant 60 minutes.

— Résultats obtenus.

La figure 30*a* représente le spectre obtenu après dégazage et la figure 30*b* celui observé après un contact suivant les conditions expérimentales décrites ci-dessus. La fente de spectrographe était de 500 μ, ce qui correspond à une résolution de 250.

On observe une faible bande à 3 255 cm^{-1} que l'on peut attribuer à NH^+. Ceci met en évidence l'existence de sites acides de Bronsted, vraisemblablement en très faible nombre, la pyridine étant adsorbée suivant la réaction de surface suivante :

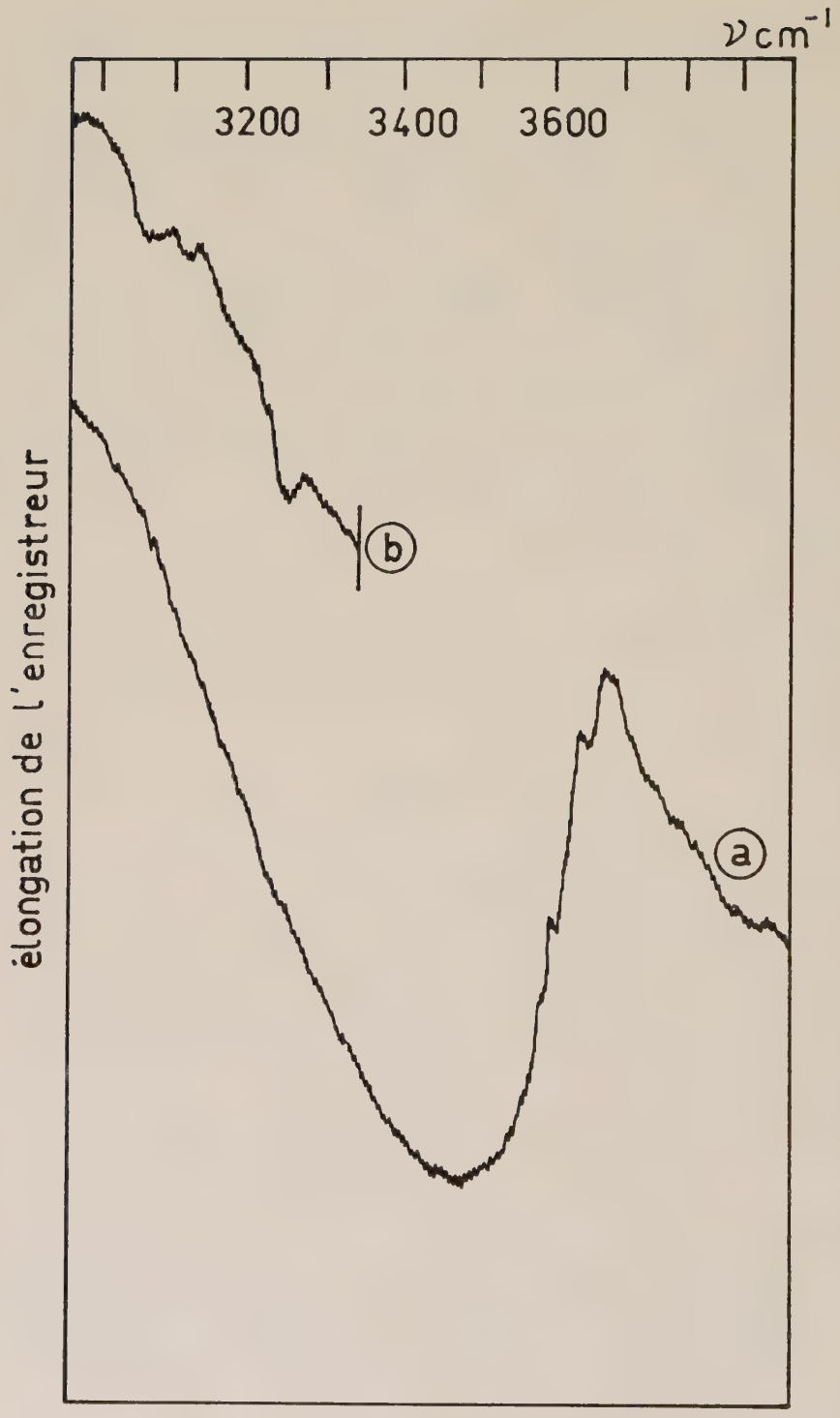


Cette étude ne permet toutefois pas de dire si ces sites acides sont dus à la présence d'hydroxyles liés aux atomes d'aluminium de l'alumine I, ou à de l'eau de constitution.

Un essai fait sur de l'alumine I calcinée à 800° C montre l'absence de bande à 3 255 cm^{-1}, mais ceci ne permet pas de conclure, car à cette température on peut aussi bien admettre le départ d'eau de constitution que la disparition des hydroxyles au cours d'une élimination d'eau et la formation de ponts oxygène.

4. — ÉTUDE DE LA CHIMISORPTION DE L'OXYDE DE CARBONE PAR LE CUIVRE ET L'OR

La chimisorption de l'oxyde de carbone par le cuivre a déjà suscité quelques travaux spectroscopiques, le métal étant soit supporté par de la silice (49), soit sous forme de film (50). Il nous a semblé intéressant d'étudier ce phénomène en utilisant un échantillon sous forme de noir métallique.


ν cm⁻¹
3200
3400
3600
élongation de l'enregistreur
b
a

— Partie expérimentale.

La cuve utilisée pour ces essais est du modèle IV précédemment décrit. Le mode opératoire suivi était le suivant : après mise sous vide de la cuve, contenant un échantillon de cuivre électrolytique sous forme de cavalier suspendu au filament de tungstène servant à l'évaporation, on effectue un rinçage de cette cuve avec de l'argon *U*. Cette opération est répétée plusieurs fois, et on n'en recommence une nouvelle que lorsque le vide limite atteint dans l'enceinte est inférieur à 10^{-6} torr. Le bâti à vide utilisé est l'ensemble métallique, que l'on avait légèrement modifié pour pouvoir y introduire l'argon.

Lorsque l'on estime que la cuve est parfaitement rincée, on introduit alors de l'argon jusqu'à une pression d'environ 0,5 torr. On chauffe ensuite le filament pour fondre le cuivre, ce qui s'obtient avec un courant de 22 ampères sous 4 volts, et former ainsi une goutte de métal fondu qui reste fixée au tungstène.

Cette opération est particulièrement délicate, car le cuivre qui possède une grande tension superficielle ne « mouille » pas le tungstène, et de ce fait la goutte formée a tendance à tomber dans le fond de la cuve.

Cette opération effectuée, on vaporise le métal en chauffant le filament sous 20 ampères, et on obtient une couche suffisante de noir de cuivre au bout de quelques minutes. La transparence d'un tel échantillon dans la région de 1 800 à 2 400 cm^{-1}, qui dépend évidemment de la quantité de métal déposé, était dans notre cas d'environ 17 %.

— Résultats obtenus.

Nous avons fait différents essais avec des pressions variables d'oxyde de carbone, et des temps de contact variant de une heure à un jour, mais nous n'avons pas pu obtenir de spectre infrarouge de l'espèce de surface formée. Nous pensons que ceci est dû au fait que la surface spécifique du noir de cuivre est très faible, par suite du mode opératoire que l'on a employé. Les globules métalliques qui sont déposés sur les faces de la cuve ont certainement un diamètre trop important.

Nous avons refait, mais en vain, une série d'essais en vaporisant le cuivre sous une pression d'argon plus faible, espérant qu'ainsi les globules métalliques auraient une plus faible dimension. En fait, seule une étude systématique de la vaporisation destinée à déterminer la pression optima d'argon conduisant à un échantillon possédant une surface spécifique suffisante, permettrait d'envisager avec quelque chance de succès une telle étude.

Le même résultat négatif a été observé dans le cas de l'or.

CONCLUSION

Nous avons vu successivement les possibilités qu'offre la spectrographie infrarouge dans l'étude des phénomènes d'adsorption, puis les difficultés particulières rencontrées dans ce genre d'étude. Outre la nécessité de se limiter à certains couples adsorbant-adsorbat de manière à pouvoir obtenir une épaisseur liquide fictive équivalente suffisamment importante, et à certaines bandes structurales caractéristiques dont le coefficient d'extinction moléculaire possède une valeur convenable, nous avons cherché à mettre en évidence l'importance du spectrographe utilisé.

Nous avons été ainsi conduits à transformer un spectrographe Perkin Elmer 12*C* normalement équipé d'une optique à prisme en spectrographe à réseau plus résolutif et lumineux, donc mieux adapté aux conditions expérimentales que nous avions mises en lumière dans la première partie.

Si l'appareillage que l'on a employé ne présente guère de traits particuliers, nous avons conçu et réalisé un certain nombre de modèles de cuves permettant des traitements thermiques sous vide moléculaire et douées d'une bonne transparence infrarouge due à ce qu'elles respectaient autant que peut se faire la géométrie du faisceau du spectrographe, cuves pour lesquelles nous avons été amenés à résoudre quelques problèmes techniques.

Les résultats obtenus nous semblent parfaitement illustrer les considérations théoriques que nous avons développées dans la première partie. Si nous n'avons pas pu observer le spectre de l'espèce de surface formée lors de l'adsorption du n-butane par l'oxyde de chrome sur alumine, nous avons de fortes présomptions de croire que ceci est dû à la trop faible quantité de butane adsorbé par le catalyseur de déshydrogénation (influence du couple adsorbant-adsorbat).

Par contre, le cyclohexane est plus facilement adsorbé par le même catalyseur, et nous avons pu observer le spectre de l'espèce de surface formée dans la région de vibration de valence C–H. Pour lever l'indétermination entre une adsorption physique et une chimisorption qui nous semblaient également possibles, bien que la température à laquelle s'effectuait l'adsorption nous permet de croire la dernière plus probable

que la première, nous avons entrepris une étude dans la région de 1 000 cm^{-1} où le cyclohexane possède un certain nombre de bandes caractéristiques du cycle. Par malheur ces bandes sont trop faibles pour pouvoir être observées, et nous n'avons pas pu conclure (influence du coefficient d'extinction moléculaire).

L'étude de l'adsorption des alcools par l'alumine nous a permis de mettre en évidence une adsorption physique dans le cas d'un gel Plank, et une chimisorption oxydante dans le cas de l'alumine gamma. Par contre, l'alumine alpha ne conduit à aucun résultat, ce qui est certainement dû à sa structure cristalline parfaitement ordonnée (sa surface spécifique est très faible), et elle nous a surtout servi pour effectuer des essais « à blanc ».

Le spectre obtenu pour l'espèce de surface dans le cas de la chimisorption oxydante nous a permis de conclure à une structure d'ion carboxylate. La quantité de molécules adsorbées sous cette forme croît avec la température à laquelle s'effectue l'adsorption, et tend vers une limite pour une température donnée au bout d'un temps de contact suffisamment long. A partir de la valeur du coefficient d'absorption intégré apparent de la bande de vibration antisymétrique du groupement COO^- de l'espèce de surface obtenue pour le n-propanol à saturation, nous avons essayé de déterminer le nombre de molécules adsorbées et d'en déduire le nombre de sites actifs par unité de surface.

Nous nous sommes également intéressés à la nature des sites de l'alumine gamma, et avons montré que, en dehors de la présence de sites acides de Lewis, l'alumine que nous avons utilisée présente une faible quantité de sites acides de Bronsted.

Enfin, une tentative d'observer le spectre infrarouge de l'oxyde de carbone chimisorbé par de l'or et du cuivre sous forme de noirs métalliques s'est soldée par un échec, qui nous paraît dû à la trop faible surface spécifique des échantillons préparés.

Pour en revenir aux résultats obtenus dans le cas des alcools, leur caractère fragmentaire et l'impossibilité dans laquelle nous nous sommes trouvés de déterminer un mécanisme valable pour les phénomènes d'oxydation observés, illustrent parfaitement les limites de la spectrographie infrarouge dans l'étude de ces questions.

Néanmoins, nous pensons qu'à l'heure actuelle, bien que les couples adsorbant-adsorbat les plus favorables à l'expérimentation aient tous été étudiés, la spectrographie infrarouge, dont les récents progrès dans l'instrumentation, met à la portée de l'utilisateur des appareils extrêmement lumineux et résolutifs, peut encore fournir de très précieux renseignements, ne serait-ce qu'en reprenant dans des conditions beaucoup plus favorables pour l'expérimentation, de nombreux travaux faits il y a plus de 5 ans.

RÉFÉRENCES

(1) N. G. Yaroslavskii, A. N. Terenin. — *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, **66**, 885 (1949).
(2) L. N. Kursatov, G. G. Neuimin. — *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, **66**, 341 (1949).
(3) A. N. Terenin. — *Mikrochim. Acta*, **2**, 467 (1955).
(4) R. P. Eischens, W. A. Pliskin. — *Advances in Catalysis* **10**, 1, (1958).
(5) N. Sheppard. — *Spectrochimica Acta*, **14**, 249 (1959).
(6) R. P. Eischens. — Communication au 5e Congrès Mondial du Pétrole (Section V). New York (1959).
(7) V. A. Crawford. — *Quart. Rev. London*, **14**, 378 (1960).
(8) N. Sheppard. — *Pure and Applied Chemistry*, **4**, 71 (1962).
(9) H. P. Leftin, M. C. Hobson, Jr. — *Advances in Catalysis*, **14**, 150 (1963).
(10) A. Savary, S. Robin. — *J. de Phys.*, **25**, 719 (1964).
(11) S. Z. Rojinskii. — *C. R. Acad. Sci. U. R. S. S.*, **67**, 97 (1949).
(12) H. A. Benesi, A. C. Jones. — *J. Phys. Chem.*, **63**, 179 (1959).
(13) A. V. Kiselev, V. I. Lygin. — *Usp. Khim. S. S. S. R.*, **31**, 351 (1962).
(14) G. J. C. Frohnsdorff. — *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1173 (1959).
(15) M. Folman, D. J. C. Yates. — *J. Phys. Chem.*, **63**, 183 (1959).
(16) A. N. Sidorov. — *Optik. i Spektros.*, **8**, 806 (1960).
(17) M. Folman, D. J. C. Yates. — *Proc. Roy. Soc. London*, **246**, 32 (1958).
(18) D. J. C. Yates, N. Sheppard, C. L. Angell. — *J. Chem. Phys.*, **23**, 1980 (1955).
(19) G. A. Galkin, A. V. Kiselev, V. I. Lygin. — *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 431 (1964).
(20) V. Ya. Davidov, A. V. Kiselev, V. I. Lygin. — *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, **147** 131 (1962).
(21) G. C. Pimentel, C. W. Garland, G. Jura. — *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 803 (1953).
(22) V. Stober. — *Kolloid Z.*, **145**, 12. (1957).
(23) T. C. Egorov, A. Egorova, B. Krasilnikov, A. V. Kiselev. — *Zh. Fiz. Khim S. S. S. R.*, **32**, 2624 (1958).
(24) M. Folman, D. J. C. Yates. — *Proc. Roy. Soc. London*, **246**, 1684 (1958).
(25) M. Baverez, J. Bastick. — *Bull. Soc. Chim.*, **1964**, 3226.
(26) M. Baverez, B. Hatier, M. Bastick, J. Bastick. — *Bull. Soc. Chim.*, **1964**, 1298.
(27) Y. Kozirovskii, M. Folman. — *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1532 (1964).
(28) J. E. Mapes, R. P. Eischens. — *J. Phys. Chem.*, **58**, 1059 (1954).
(29) P. J. Lucchesi, D. J. C. Yates. — *J. Chem. Phys.*, **35**, 243 (1961).
(30) J. B. Péri. — Actes 2e Congrès Inter. Catalyse, Paris, **1**, 1333 (1961).

(31) A. Babushkin, A. V. Uvarov. — *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, **110**, 581, (1956).
(32) A. V. Uvarov. — *Zh. Fiz Khim. S. S. S. R.*, **37**, 1186 (1963).
(33) M. R. Basila, T. R. Kantner, K. H. Rhee. — *J. Chem. Phys.*, **68**, 3197 (1964).
(34) A. N. Sidorov. — *Zh. Fiz. Khim. S. S. S. R.*, **30**, 945 (1956).
(35) N. Sheppard, D. J. C. Yates. — *Proc. Roy. Soc. London*, **238**, 69 (1956).
(36) L. H. Little. — *J. Chem. Phys.*, **34**, 342 (1961).
(37) N. Sheppard, D. J. C. Yates. — *Proc. Roy. Soc. London*, **238** (1956).
(38) E. U. Condon. — *Phys. Rev.*, **41**, 759 (1932).
(39) G. Herzberg. — Molecular Spectra and Molecular Structure. II Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules Van Nostrand, New York (1945).
(40) L. Pauling, E. B. Wilson. — Introduction to Quantum Mechanics, Mac Graw Hill, New York (1935).
(41) M. V. Mathieu, N. Sheppard, D. J. C. Yates. — *Z. Elektrochem.*, **64**, 734 (1960).
(42) N. W. Cant, L. H. Little. — *Canad. J. Chem.*, **42**, 802 (1964).
(43) V. Feldman, Ch. Schonfeld, M. Folman. — *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2394 (1963).
(44) V. N. Abramov, A. V. Kiselev, V. I. Lygin. — *Zh. Fiz. Khim. S. S. S. R.*, **37**, 1156 (1963).
(45) N. N. Argul, A. V. Kiselev, A. A. Lopatkin, I. A. Lygina, M. V. Serbodov. — *Kolloid. Zh.*, **25**, 129 (1963).
(46) W. C. Price, W. F. Sherman, G. R. Wilkinson. — *Proc. Roy. Soc. London*, **247**, 467 (1958).
(47) G. Karagounis, E. Issa. — *Z. Elektrochem.*, **66**, 874 (1962).
(48) Y. Kozirovskii, M. Folman. — *J. Chem. Phys.*, **41**, 1509 (1964).
(49) R. P. Eischens, W. A. Pliskin, S. A. Francis. — *J. Chem. Phys.*, **22**, 1786 (1955).
(50) N. N. Kavtaradze, N. P. Sokolova. — *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.* **146**, 1367 (1962).
(51) G. Blyholder. — *J. Chem. Phys.*, **36**, 2036 (1962).
(52) M. Courtois, S. J. Teichner. — *J. Catalysis*, **1**, 121 (1962).
(53) H. L. Pickering, H. C. Eckstrom. — *J. Phys. Chem.*, **63**, 512 (1959).
(54) R. A. Gardner. — *J. Catalysis*, **3**, 22 (1964).
(55) L. Lynds. — *Spectrochimica Acta*, **20**, 1369 (1964).
(56) R. M. Stern. — *Applied Phys. Letters*, **5**, 218 (1964).
(57) C. W. Tucker, Jr. — *Surface Science*, **2**, 516 (1964).
(58) G. Blyholder, L. D. Neff. — *J. Phys. Chem.*, **66**, 1464 (1962).
(59) D. C. Seanor, C. H. Amberg. — *J. Chem. Phys.*, **42**, 2967 (1965).
(60) R. Poilblanc. — Communication privée.
(61) G. Blyholder, L. D. Neff. — *J. Chem. Phys.*, **36**, 3503 (1962).
(62) W. Moffitt. — *Proc. Roy. Soc. London*, **196**, 524 (1949) voir aussi R. Daudel : *Pure and Applied Chemistry*, **5**, 335 (1962).
(63) R. A. Gardner, R. H. Petrucci. — *J. Phys. Chem.*, **67**, 1376 (1963).
(64) R. A. Gardner. — *J. Catalysis*, **3**, 7 (1964).
(65) R. A. Gardner. — *J. Catalysis*, **3**, 105 (1964).
(66) W. A. Pliskin, R. P. Eischens. — *J. Chem. Phys.*, **24**, 482 (1956).
(67) R. P. Eischens, W. A. Pliskin. — *Advances in Catalysis*, **10**, 1 (1958).
(68) R. P. Eischens. — Techniques nouvelles en Catalyse hétérogène, 51. Ed. Technip., Paris (1960).

(69) L. H. Little, N. Sheppard, D. J. C. Yates. — *Proc. Roy. Soc. London*, **259**, 242 (1960).
(70) P. J. Lucchesi, J. L. Carter, J. H. Sinfelt. — *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1494 (1964).
(71) G. Blyholder, D. C. Bowen. — *J. Phys. Chem.*, **66**, 1288 (1962).
(72) G. E. Becker, G. W. Gobeli. — *J. Chem. Phys.*, **38**, 2942 (1963).
(73) N. J. Harrick. — *J. Phys. Chem.*, **64**, 1110 (1960).
(74) R. P. Eischens, W. A. Pliskin. — Advances in Catalysis, **9**, 662 (1957).
(75) C. E. O'Neill, D. J. C. Yates. — *Spectrochimica Acta* **17**, 953, (1961).
(76) L. H. Little, C. H. Amberg. — *Canad. J. Chem.*, **40**, 1997 (1962).
(77) B. M. W. Trapnell. — Chemisorption, Butterworths, London (1964).
(78) H. Margenau, W. W. Watson. — *Revs. Modern. Phys.*, **8**, 22 (1936).
(79) J. H. Van Vleck, V. F. Weisskopf. — *Revs. Modern. Phys.*, **17**, 227 (1945).
(80) R. N. Jones, C. Sandorfy. — Technique of Organic Chemistry, **9**, Chap. 4. Interscience Publishers, New York (1956).
(81) D. J. C. Yates. — *J. Chem. Phys.*, **40**, 1157 (1964).
(82) G. Amat. — Thèse, Paris (1951).
(83) G. G. Petrash, S. G. Rautian. — *Inshener. Fiz. Zh.*, **1**, 61 (1958).
(84) P. Montigny. — *Spectrochimica Acta*, **20**, 1373 (1964).
(85) A. Roseler. — *Infrared Phys.*, **5**, 51 (1965).
(86) H. J. Sloane. — Communication présentée au 13e Congrès de Chimie analytique de Pittsburg (1962).
(87) S. Brodersen. — *J. Opt. Soc. Am.*, **43**, 1216 (1953).
(88) P. Jacquinot. — *J. Opt. Soc. Am.*, **44**, 761 (1954).
(89) R. F. Stamm, J. J. Whalen. — *J. Opt. Soc. Am.*, **36**, 2 (1946).
(90) M. Sergent-Rosey. — Thèse d'Ingénieur Docteur, Paris (1959).
(91) P. Billard, J. Cornillault. — *Acta Electronica*, **6**, 79 (1962).
(92) P. Billard, J. Cornillault. — *Acta Electronica*, **6**, 83 (1962).
(93) R. Minkovski. — *Astrophys. J.*, **96**, 306 (1942).
(94) R. F. Stamm, C. F. Saltzmann, Jr. — *J. Opt. Soc. Am.*, **43**, 131 (1953).
(95) H. Roemer, R. A. Oetjen. — *J. Opt. Soc. Am.*, **36**, 47 (1946).
(96) K. S. Seshadri, R. N. Jones. — *Spectrochimica Acta*, **19**, 1013 (1963).
(97) L. Dunoyer. — Le vide et ses applications, P. U. F., Paris (1950).
(98) D. A. Seanor, C. H. Amberg. — *Rev. Sci. Inst.*, **34**, 917 (1963).
(99) A. V. Kiselev, V. I. Lygin. — *Kolloid. Zh. S. S. S. R.*, **22**, 403 (1960).
(100) E. Borello, A. Zecchina, M. Castelli. — *Ann. Chim. Ital.*, **53**, 690 (1963).
(101) M. Courtois. — Thèse Ingénieur Docteur, Lyon (1961).
(102) C. E. O'Neill, D. J. C. Yates. — *J. Phys. Chem.*, **65**, 901 (1961).
(103) V. C. Farmer, J. D. Russell. — *Spectrochimica Acta*, **18**, 461 (1962).
(104) M. E. Nordberg. — *J. Am. Ceram. Soc.*, **27**, 299 (1944).
(105) R. G. Greenler. — *J. Chem. Phys.*, **37**, 2094 (1962).
(106) R. P. Eischens, P. W. Selwood. — *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2271 (1948).
(107) E. W. Pitzer. — *U. S. Pat.*, **2**, 921, 103 (12 janvier 1960).
(108) A. V. Grosse, V. N. Ipatieff. — *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 268 (1940).
(109) R. C. Archibald, B. S. Greensfelder. — *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 356 (1945).
(110) I. U. P. A. C. — Tables of wavenumbers for the calibration of infrared spectrometers, Butterworths, London (1961).
(111) L. J. Bellamy. — The Infrared Spectra of Complex Molecules Methuen and Co., London (1958).

(112) R. S. Rasmussen. — *J. Chem. Phys.*, **16**, 712 (1948).
(113) E. Eliashevich, B. Stepanov. — *C. R. Acad. Sci. U. R. S. S*, **32**, 481 (1941).
(114) R. P. Eischens, P. W. Selwood. — *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1590 (1947).
(115) P. Pascal. — Traité de Chimie Minérale, **6**, 586, Masson (1961).
(116) P. Pascal. — Traité de Chimie Minérale, **6**, 563, Masson (1961).
(117) F. G. Ciapetta, C. J. Plank. — Catalysis, **1**, 315, Rheinhold Publishing Corp., New York (1954).
(118) E. K. Plyler. — *J. Nat. Bur. Standards*, **48**, 281 (1952).
(119) V. Corso. — *C. R.*, **259**, 1413 (1964).
(120) C. Duval, J. Lecomte, F. Douville. — *Ann. Phys.*, **17**, 5 (1942).
(121) F. Douville, C. Duval, J. Lecomte. — *Bull. Soc. Chim.*, **9**, 548 (1942).
(122) C. Duval, J. Lecomte, F. Douville. — *C. R.*, **212**, 953 (1941).
(123) D. Chapman. — *J. Chem. Soc.*, **1958**, 784.
(124) B. R. Lakshmanan. — *J. Ind. Inst. Sc.*, **38A**, 217 (1956).
(125) Sadler. — Infrared Spectra, Midget Edition, n° 9031.
(126) H. W. Thompson. — Molecular Spectroscopy, 165, Pergamon Press. London (1958).
(127) P. J. Kreuger, H. W. Thompson. — *Proc. Roy. Soc. London*, **250**, 22 (1959).
(128) M. S. C. Flett. — *Spectrochimica Acta*, **18**, 1537 (1962).
(129) D. Cook. — *Canad. J. Chem.*, **39**, 2009 (1961).
(130) D. M. Dennison, J. D. Hardy. — *Phys. Rev.*, **39**, 938 (1932).
(131) G. H. Kwei, R. F. Kurl Jr. — *J. Chem. Phys.*, **32**, 1592 (1960).

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

« Étude physique des ions radicaux en solution. »

Vu et approuvé :

Paris, le 6 juillet 1965

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE

Imprimé en France. — Imprimerie JOUVE, 12, rue de Tournon, PARIS
Dépôt légal : 1er trimestre 1965